

# Laserionisierung und Massenspektrometrie bei der Silicium-Dünnschichtabscheidung

## DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat  
der Physikalisch-Astronomischen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemikerin Ewa Witkowicz  
geboren am 11.10.1970 in Pilica (Polen)

Jena, Juli 2001

1. Gutachter : Prof. Dr. H. Stafast Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Gutachter : Prof. Dr. H. Dunken Friedrich-Schiller-Universität Jena
3. Gutachter : Prof. Dr. J. R. Huber Universität Zürich

Tag der letzten Rigorosumsprüfung : 28. September 2001

Tag der öffentlichen Verteidigung : 20. November 2001

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielstellung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Kurzbeschreibung des Forschungsstandes</b>	<b>7</b>
2.1	Thermische Reaktionen von Siliciumwasserstoffen . . . . .	8
2.2	Modelle zur Dünnschichtabscheidung . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>13</b>
3.1	Prozeßkammer und Analysesystem . . . . .	14
3.1.1	Vakuumsystem . . . . .	14
3.1.2	Prozeßkammer und Abscheideprozesse . . . . .	16
3.1.3	Analysesystem . . . . .	18
3.2	Lasersysteme und Strahlführung . . . . .	19
3.2.1	Lasersysteme . . . . .	19
3.2.2	Strahlführung . . . . .	20
3.3	Steuerung und Signalverarbeitung . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Grundlagen der angewendeten Methoden</b>	<b>24</b>
4.1	Gaskinetik . . . . .	24
4.1.1	Effusion . . . . .	24
4.1.2	Teilchenströme und Teilchendichten . . . . .	26
4.1.3	Ausbreitung metastabiler Teilchen . . . . .	28
4.2	Laserionisierung . . . . .	31
4.3	Flugzeitmassenspektrometrie . . . . .	32
4.3.1	Funktionsweise . . . . .	33
4.3.2	Massenauflösung . . . . .	34
4.3.3	Signalüberlagerung . . . . .	35
4.4	Zwischenbilanz . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Abscheidung mit Silicium-Glühstab im Vakuum</b>	<b>39</b>
5.1	Massenspektrometrie mit ArF-Laser . . . . .	39
5.2	Massenspektrometrie mit KrF-Laser . . . . .	41

5.3	Nachweis von Si-Atomen mit REMPI . . . . .	44
5.4	Nachweis von Si <sub>2</sub> -Molekülen mit REMPI . . . . .	47
5.5	Si-Stab-Oberfläche . . . . .	50
5.6	Diskussion zu den verdampften Spezies . . . . .	51
5.6.1	Si-Verdampfung . . . . .	52
5.6.2	Si-N-Verbindungen . . . . .	55
<b>6</b>	<b>Plasma-CVD mit Glimmentladung in Silan</b>	<b>58</b>
6.1	Massenspektrometrie mit ArF-, KrF- und XeF-Laser . . . . .	58
6.2	Diskussion zu den Produkten . . . . .	59
<b>7</b>	<b>CVD mit Silicium-Heizstab</b>	<b>63</b>
7.1	Massenspektrometrie mit ArF-Laser . . . . .	63
7.2	Massenspektrometrie mit KrF-Laser . . . . .	66
7.3	Diskussion der SiH <sub>4</sub> -Pyrolyse . . . . .	69
7.3.1	Gastemperatur im Probevolumen und Silanumsatz . . . . .	70
7.3.2	Stabile, gasförmige Zersetzungsprodukte des Silans . . . . .	71
7.3.3	Metastabiles Produkt . . . . .	72
7.3.4	Massenbilanz für Silicium . . . . .	79
<b>8</b>	<b>Vergleichende Diskussion</b>	<b>81</b>
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>85</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>89</b>

# Kapitel 1

## Einleitung und Zielstellung

In vielen Bereichen der modernen Technik werden heutzutage dünne Schichten eingesetzt [1–5]. Dünnschichten werden mittlerweile im Maßstab von wenigen Quadratmikrometern, zum Beispiel als Kontaktschicht in Halbleiter-Bauelementen, bis zu vielen Quadratmetern bei Beschichtungen von Fensterglas hergestellt. Diese Dünnschichten können aufgrund ihrer Eigenschaften verschiedene Funktionen erfüllen, z.B. elektrischen Strom leiten oder isolieren, Licht reflektieren, transmittieren oder absorbieren, Reibung herabsetzen oder die Härte von Oberflächen erhöhen. Außerdem werden magnetische, ferro-, piezo- und pyroelektrische Dünnschichten hergestellt. Die Anforderungen an funktionelle Dünnschichten hinsichtlich Reinheit, physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in der Regel hoch, so daß auch vergleichsweise aufwendige Herstellungsverfahren zum Einsatz kommen. Bei den physikalischen Methoden (PVD - Physical Vapor Deposition) wird die Ausgangssubstanz beispielsweise durch Verdampfung oder Kathodenzerstäubung (Sputtern) in die Gasphase überführt und auf einem Substrat abgeschieden. Bei den chemischen Verfahren (CVD - Chemical Vapor Deposition) wird die abzuscheidende Substanz durch eine chemische Reaktion bereitgestellt.

Bei der CVD wird mittels thermischer, elektrischer oder optischer Anregung eine Ausgangssubstanz zersetzt, wodurch als reaktive Primärprodukte Radikale, hochschwingungsangeregte Moleküle oder Ionen entstehen, die nachfolgend weiter reagieren (Abbildung 1.1). Von den Prozeßbedingungen hängt es ab, welche metastabilen Teilchen entstehen, und ob sie die Substratoberfläche erreichen, um dort an der Bildung von dünnen Schichten direkt mitzuwirken. Von diesen Reaktionen bzw. Transportprozessen an die Substratoberfläche sind auch die Eigenschaften der Dünnschichten abhängig.

Zu den wichtigen heute im großen Maßstab hergestellten Dünnschichten gehören Siliciumschichten. Ihr Anwendungsspektrum reicht von der Mikroelektronik, der Optik bis hin zu Solarzellen [2, 7–13]. Die unterschiedlichen CVD-Prozesse bei der Herstellung von amorphen, wasserstoffhaltigen Siliciumschichten (a-Si:H-Schichten) liefern Material, das sich z.B. bezüglich Wasserstoffgehalt, Lichtempfindlichkeit und Langzeitstabilität stark

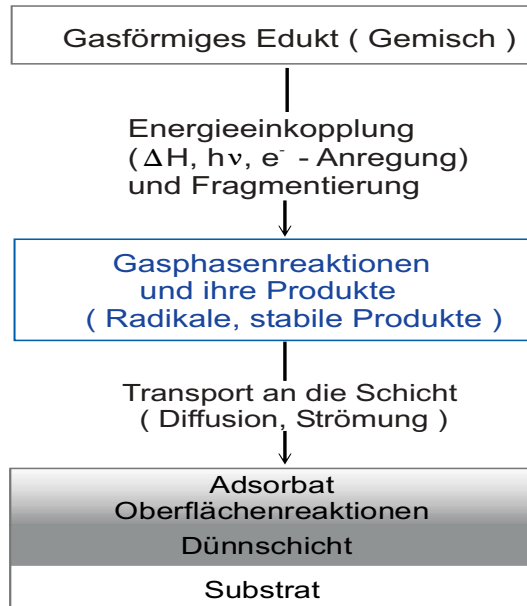


Abbildung 1.1: Reaktionsschema für chemische Gasphasenabscheidung (CVD) [6].

unterscheidet. Trotz jahrzehntelanger Forschung werden die Gasphasenprodukte und deren Mitwirkung auf die Dünnschichtbildung kontrovers diskutiert. Die Aufklärung der Reaktionsschritte und der daran beteiligten metastabilen Teilchen ist von großem Interesse und es existiert auf diesem Gebiet immer noch ein großer Forschungsbedarf.

Die Untersuchung von Reaktionsschritten, sowohl bei PVD- als auch bei CVD-Verfahren, erfordert eine aufwendige *in situ* - Analytik. Die Abscheidung von Dünnschichten mittels CVD erfolgt im Feinvakuum (0,01-10 mbar), während die meisten analytischen Methoden Hochvakuum- oder Ultrahochvakuum-Bedingungen ( $<10^{-6}$  mbar) benötigen. Eine Lösung des Druckproblems ist die Trennung der Prozeßkammer von der Analysenkammer. Die Teilchen können dabei mittels eines Molekülstrahls von der Prozeßkammer zu einer UHV-Kammer überführt werden, wo sie analysiert werden [14, 15]. Mit einem effusiven Molekülstrahl können auch hochreaktive, metastabile Teilchen stoßfrei in die Analysenkammer gelangen. Diese Methode hat den Vorteil, daß tatsächlich schichtbildende Teilchen untersucht werden können, weil die Gasprobenentnahme am Ort der wachsenden Schicht (Substrat) erfolgt. Allerdings sind damit die für die Analytik verfügbaren Konzentrationen sehr gering. Daher wird eine äußerst empfindliche Analysenmethode benötigt. Als eine allgemein einsetzbare, höchstempfindliche Analysenmethode bietet sich die Flugzeitmassenspektrometrie (TOF-MS: Time of Flight Mass Spectrometry) [16–19] an, insbesondere in Verbindung mit der resonanten Multiphotonen-Ionisierung (REMPI: Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation) [20–22]. Mit REMPI wurden sogar einzelne Atome nachgewiesen [23]. Generell wird REMPI-TOF-MS in der Grundlagenforschung zur Analyse chemischer Reaktionen eingesetzt [24–28]. Eine Anwendung findet diese Meßmethode beim selektiven, empfindlichen Nachweis von Radikalen oder anderen Spezies in der Atmosphärenchemie, versuchsweise bei *on-line* - Messungen im Rauchgas von technischen

Verbrennungsanlagen [21], bei der Analyse von Gasspuren in Lebensmitteln [29], in der Landwirtschaft bei der Analyse von Bodenproben und zur Spurenanalyse von radioaktiven Elementen in der Umwelt [22].

Die vorliegende Arbeit untersucht Gasphasenprodukte mit Flugzeitmassenspektrometrie, die bei der Abscheidung von Siliciumdünnschichten mittels PVD- und CVD-Prozessen entstehen. Es sollen stabile und metastabile Produkte kleinster Konzentration selektiv nachgewiesen und ihre Rolle bei Gasphasenreaktionen sowie der Schichtbildung diskutiert werden. Hierzu wird als PVD-Prozeß die Verdampfung eines Silicium-Heizstabes ausgewählt und REMPI angewendet (Abschnitte 5.3 und 5.4). Bei einem CVD-Prozeß werden die mittels Silanpyrolyse mit einem Silicium-Heizstab entstandenen Gasphasenprodukte während der Abscheidung von a-Si:H untersucht (Kapitel 7).

# Kapitel 2

## Kurzbeschreibung des Forschungsstandes

In diesem Kapitel werden etablierte Herstellungsverfahren für Silicium-Dünnschichten sowie Untersuchungsmethoden der Gasphase und ihre Besonderheiten beschrieben. Im folgenden wird auf die thermische Silanzersetzung sowie die primären und sekundären Gasphasenreaktionen eingegangen. Ansätze und Anforderungen an die theoretische Modellierung der CVD-Prozesse schließen das Kapitel.

Die Untersuchung von Gasphasenreaktionen bei der Abscheidung dünner Siliciumschichten und die dazugehörigen Abscheidemodelle werden seit vielen Jahren intensiv erforscht [1, 30–34]. Es werden verschiedene PVD- und CVD-Verfahren zur Herstellung von Siliciumdünnschichten in der Wissenschaft und Technik verwendet, z. B. Plasma-CVD [35–37], HOMO-CVD [38], *hot wire*-CVD [39–42], CO<sub>2</sub>-Laser-CVD [43–49] und UV-Photo-CVD [50–52]. Das Hochfrequenz-Plasma-CVD-Verfahren ist heutzutage das Standardherstellungsverfahren für amorphe und kristalline Silicium-Dünnschichten.

Als technologisch relevante Ausgangsverbindungen für den CVD-Prozeß wird vorwiegend Silan verwendet. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität und nicht trivialen Handhabung benutzt man manchmal in der Grundlagenforschung als Alternative zu den pyrophoren Silanen einige organische Verbindungen [53–55]. Ihr Fragmentierungsverhalten ist im CVD-Prozeß durch die leichte homolytische Abspaltung von Silylen (SiH<sub>2</sub>) gekennzeichnet. Das Schema einer möglichen Silanzersetzung im CVD-Prozeß ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Je nach Anregungsmethode werden unterschiedlich große Energien in dem Molekül deponiert. Das führt zu verschiedenen Reaktionskanälen, die je nach deponierter Energie gleichzeitig auftreten (Plasma-CVD) oder nur einzeln und selektiv angeregt werden können (CO<sub>2</sub>-Laser-CVD). Durch Auswahl einer geeigneten Anregung kann man die Primärzersetzung der Ausgangssubstanz beeinflussen. Aufgrund unterschiedlicher Primärreaktionen bei der Silanzersetzung entstehen unterschiedliche Gasphasenprodukte, die eine entschei-



dende Rolle bei der Schichtbildung spielen. Als Folge dessen besitzen die hergestellten Siliciumdünnschichten oft unterschiedliche Eigenschaften zum Beispiel bezüglich Wasserstoffgehalt und Photoleitfähigkeit.

Bei der Plasma-Anregung werden die Silanmoleküle in einem elektrischen Feld durch Stöße mit Elektronen zersetzt. Die Anregungsenergie ist hoch und nicht selektiv (10 – 20 eV). Dabei entstehen neben den vielen neutralen Teilchen (Radikale, hochschwingungsangeregte und elektronisch angeregte Spezies) auch Ionen, die aufgrund ihrer Vielzahl unüberschaubar und schwer zu charakterisieren sind.

Die Reaktionen von Si-H-Verbindungen bei den Abscheideprozessen und die dabei entstehenden stabilen und metastabilen Produkte werden seit Jahrzehnten mit zum Teil sehr aufwendigen Methoden erforscht. Einige der zur Untersuchung der oft metastabilen Gasphasenprodukte angewendeten Nachweismethoden sind:

- Laserinduzierte Fluoreszenz [56–59],
- Massenspektrometrie [60–62], teilweise mit resonanter Photoionisierung [63, 64],
- IR-Spektroskopie [65],
- Matrixisolationsspektroskopie [66, 67].

## 2.1 Thermische Reaktionen von Siliciumwasserstoffen

Im Gegensatz zur Plasmaanregung verläuft die Primärreaktion bei thermischer Silanzersetzung selektiv und definiert. Die thermische Zersetzungsreaktion von Silan kann prinzipiell auf zwei Weisen stattfinden, entweder durch homogene Pyrolyse, bei der Gasphasenreaktionen ablaufen, oder durch heterogene Pyrolyse, bei der die Zersetzung auf einer Oberfläche stattfindet. Die HOMO-CVD [31, 32, 68] kann durch gleichmäßig beheizte Wände (bis 1400 K) der Prozeßkammer bzw. der Abscheidekammer realisiert werden. Die selektive Zersetzung von Silan in der Gasphase benötigt Temperaturen von über 770 K und die von Disilan ca. 670 K.

Eine andere Art der homogenen Pyrolyse stellt die Photoanregung mit einem CO<sub>2</sub>-Laser dar. Bei der optischen Anregung mit CO<sub>2</sub>-Laserstrahlung absorbiert das Silanmolekül die Energie von mehreren Photonen (Wellenlänge 10,6  $\mu$ m, Energie 0,12 eV). Die angeregten Moleküle verteilen durch Stöße die absorbierte Energie auf alle Freiheitsgrade, so daß diese Anregungsart einer thermischen, homogenen Anregung entspricht. Die erforderliche Energie für den energetisch tiefsten Dissoziationskanal beim Silanmolekül beträgt 2,59 eV (250 kJ/mol) [6] und entspricht ca. 22 Photonen. Als Produkte entstehen Silylen (SiH<sub>2</sub>)

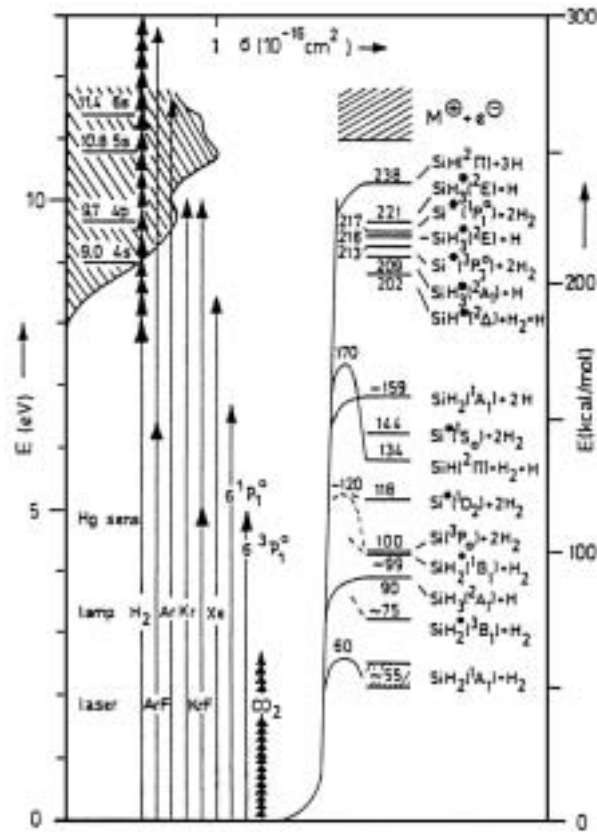
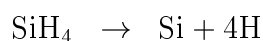
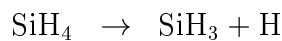


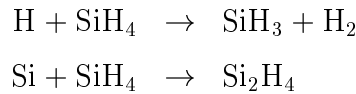
Abbildung 2.1: Anregungsmechanismen bei CVD-Prozessen und Reaktionskanäle von Silan [6].

und molekularer Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ). Die anderen Reaktionskanäle bei der Silanzersetzung erfordern höhere Aktivierungsenergien (Abbildung 2.1), die z. B. mit UV-Photo- oder Plasmaanregung realisierbar sind.

Eine heterogene Pyrolyse findet bei *hot wire* - Prozessen [39, 69–73] statt. Die typischerweise über 1800 K heiße Oberfläche des Heizdrahtes aus Wolfram bzw. Tantal hat für die Silan-Zersetzungsreaktion eine katalytische Wirkung. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß liegt zwischen 50 und 90 kJ/mol [74–77], im Gegensatz zur homogenen Pyrolyse mit einer Aktivierungsenergie von 230 kJ/mol bis 251 kJ/mol [6, 74]. Dabei ist die Kinetik der Zersetzungsreaktion durch die Beschaffenheit der Oberfläche gekennzeichnet. Bei niedrigen Silandrücken von  $10^{-3}$  mbar ist die Oberfläche nicht vollständig mit Wasserstoff bedeckt. Damit bewirken die freien Valenzen der Oberfläche eine hohe Reaktivität gegenüber dem stoßenden Silan. Als Primärprodukte entstehen dabei Si-,  $\text{SiH}_3$ - und H-Radikale [75]:



Die Radikale können weiteren Sekundärreaktionen in der Gasphase unterliegen [78, 79]:

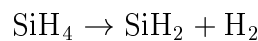


Die Entstehung von atomarem Wasserstoff erfolgt auch durch Dissoziation eines  $\text{H}_2$ -Moleküls auf der Drahtoberfläche, die mindestens eine Temperatur von 1800 K besitzt [80, 81]. Das zersetzte Silan reagiert mit der heißen Wolfram- bzw. Tantaloberfläche und bildet Silizide, die den Draht spröde machen und damit seine Lebensdauer verkürzen. Außerdem sind bei Drahttemperaturen von 2100 K die Dampfdrücke der Metalle in derselben Größenordnung des Hintergrundgasdruckes ( $10^{-8}$  mbar), so daß Spuren von Metallen bis 0,1 ppm in die abgeschiedene Schicht eingebaut werden [82, 83].

Eine ebenfalls katalytisch unterstützte Silanzersetzung auf einer weniger heißen Siliciumoberfläche ( $T = 1400$  K) wurde durch Faarnam et al. [76] untersucht. Als stabiles Produkt der Reaktion wurde molekularer Wasserstoff registriert, welcher von der Si-Oberfläche desorbiert. Dieser Mechanismus wird durch ein Experiment mit deuteriertem Silan ( $\text{SiD}_4$ ) bestätigt, bei dem kein HD-Molekül registriert wurde, sondern nur  $\text{H}_2$  bzw.  $\text{D}_2$ . Der molekulare Wasserstoff kann somit nicht auf der reaktiven Oberfläche aus zwei Wasserstoffatomen aus Si-H-Bindungen von benachbarten Si-Atomen entstehen, sondern wird von einem  $\text{SiH}_4$  oder  $\text{SiH}_2$  abgespalten.

Bei einer Silanzersetzung auf der Heizungsoberfläche bei Temperaturen zwischen 900 K und 1500 K wurden je nach Inertgas unterschiedliche Produkte mit Hilfe einer kinetischen Modellrechnung vorhergesagt [57, 84]. Bei Helium als Inertgas verlaufen die Reaktionen schnell und als Produkte entstehen  $\text{Si}_2\text{H}_2$ ,  $\text{Si}_2$  und  $\text{Si}_3$  ( $\text{Si}_2$  wurde mit LIF experimentell nachgewiesen). Wasserstoff als Inertgas wirkt als Inhibitor der weiteren Gasphasenreaktionen, so daß als metastabiles Produkt nur Silylen ( $\text{SiH}_2$ ) gebildet wird.

Die homogene Pyrolyse bei der  $\text{CO}_2$ -Laser-CVD bewirkt, wie aus der Abbildung 2.1 hervorgeht, eine definierte Silanzersetzung zu Silylen ( $\text{SiH}_2$ ) und molekularem Wasserstoff:

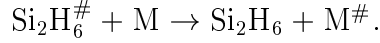


Diese Primärreaktion und die darauffolgenden Sekundärreaktionen sind gut untersucht worden. Das Silylen als hochreaktive Spezies [85–88] lagert sich an Silan an, und es entsteht ein hochschwingungsangeregtes Disilan-Molekül:



Aufgrund der Überschußenergie von 2,51 eV kann das Molekül folgenden Reaktionen unterliegen:

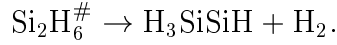
- Es kann sich stabilisieren, indem es die überschüssige Energie durch Stöße mit einem Neutralkmolekül bzw. der Reaktorwand abgibt:



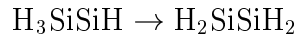
- Eine andere Alternative ist die Rückreaktion zu Silan und Silylen:



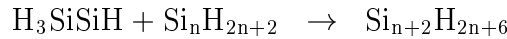
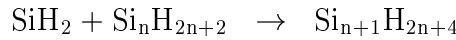
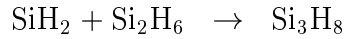
- Die dritte Möglichkeit besteht in der Aufspaltung in Silylsilylen und Wasserstoff:



Das Silylsilylen ist thermodynamisch metastabil und mit einer Aktivierungsbarriere von nur 0,13 eV kann es sich zum symmetrischen Disilen stabilisieren [89]:



Das Biradikal Disilen ist oftmals als schichtbildendes Teilchen postuliert worden, weil es stabiler gegen Stöße als das Silylen ist und damit die Möglichkeit hat, die Substratoberfläche zu erreichen, ohne vorher zu reagieren. Die Insertion von Silylen  $\text{SiH}_2$  oder Silylsilylen  $\text{H}_3\text{SiSiH}$  in höhere Silane führt je nach Konzentration zur Entstehung von Polysilanen bzw. Pulver.



Die Rolle von Silylen  $\text{SiH}_2$  als Primärprodukt ist für die CVD-Prozesse entscheidend. Aufgrund der Metastabilität (Lebensdauer  $1,7 \mu\text{s}$  bei  $p_{\text{SiH}_4} = 0,4 \text{ Torr}$  und  $p_{\text{total}} = 2 \text{ Torr}$  [56]) wird es aber als schichtbildendes Teilchen ausgeschlossen [56, 62, 90]. Das symmetrische Biradikal Disilen wurde mehrmals als schichtbildendes Teilchen postuliert. *Ab initio* - Rechnungen zur geometrischen Struktur, thermodynamischen Stabilität und Reaktivität wurden von mehreren Arbeitsgruppen durchgeführt [89, 91–98]. Trotz eines umfangreichen experimentellen Aufwandes und vieler Hinweise konnte man bis heute dieses Radikal nicht detailliert untersuchen.

## 2.2 Modelle zur Dünnschichtabscheidung

Bei den CVD-Prozessen spielen der Totaldruck und die Temperatur eine entscheidende Rolle für die entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte. Die Zersetzungsreaktionen von Silan wurden in einem Druckbereich von Atmosphärendruck bis  $10^{-5} \text{ atm}$  [57] und Temperaturen von über 3000 K [99] bis zu 600 K sowie bei 150 K kalter Si-Oberfläche [100] untersucht.

Die Chemie bei CVD-Prozessen und die Abscheidung selbst sind oft schwer kontrollierbar. Die Optimierung des Prozesses bezüglich der gewünschten Produkte bzw. Schichteigenschaften hängt stark von folgenden Faktoren ab:

- Art des CVD-Prozesses (z.B. Plasma, Pyrolyse, Photoanregung),
- Temperaturen im Gas und auf dem Substrat bzw. auf der Heizungsoberfläche (bzw. Temperaturgradient),
- Totaldruck und Partialdrücke der einzelnen Komponenten,
- Inertgas wie z.B. Helium oder Wasserstoff.

Diese komplexen Abhängigkeiten verursachen Schwierigkeiten bei der Modellierung des CVD-Prozesses [101, 102], die heutzutage nicht mehr auf mangelnde Rechenkapazität zurückzuführen sind, sondern auf fehlenden kinetischen bzw. thermodynamischen Daten beruhen. Die Simulation kann letztendlich nur so zuverlässig sein wie die dafür verwendeten Daten. Die ablaufenden Prozesse im untersuchten System können auf vier Modell-ebenen behandelt werden [103]:

- thermodynamisch kontrollierte Reaktionen,
- kinetisch kontrollierte Reaktionen,
- kinetisch kontrollierte Reaktionen mit Berücksichtigung des Massentransportes (Diffusion, Strömung etc.),
- Massentransport unter Berücksichtigung von lokalen Gleichgewichten.

Ein kinetisches Modell der Gasphasenprozesse umfaßt viele Reaktionen, die jeweils von Druck und Temperatur abhängig sind [104–106]. Thermodynamische Rechnungen beinhalten in der Regel nicht so viele Reaktionen, aber bei vielen CVD-Prozessen herrschen keine Gleichgewichtsbedingungen. Daher stellen die Rechnungen nur eine Näherung dar.

# Kapitel 3

## Experimenteller Aufbau

Im folgenden wird die Apparatur vorgestellt, die zur Untersuchung von Gasphasen-Spezies während des Abscheideprozesses dient (Abbildung 3.1). Für einen selektiven *in situ* - Nachweis von kleinsten Konzentrationen dieser Spezies werden hohe Anforderungen an das Analysesystem gestellt. Hierzu wurde im Rahmen dieser Arbeit eine vorhandene Vakuumapparatur mit einem Flugzeitmassenspektrometer (mit Laserionisierung) und mit Kühlfallen ausgerüstet. Die Entnahme der Gasproben am Ort der wachsenden Schicht mittels eines Molekülstrahls soll den Nachweis schichtbildender Teilchen sowie eine Kontrolle des Abscheideprozesses ermöglichen.

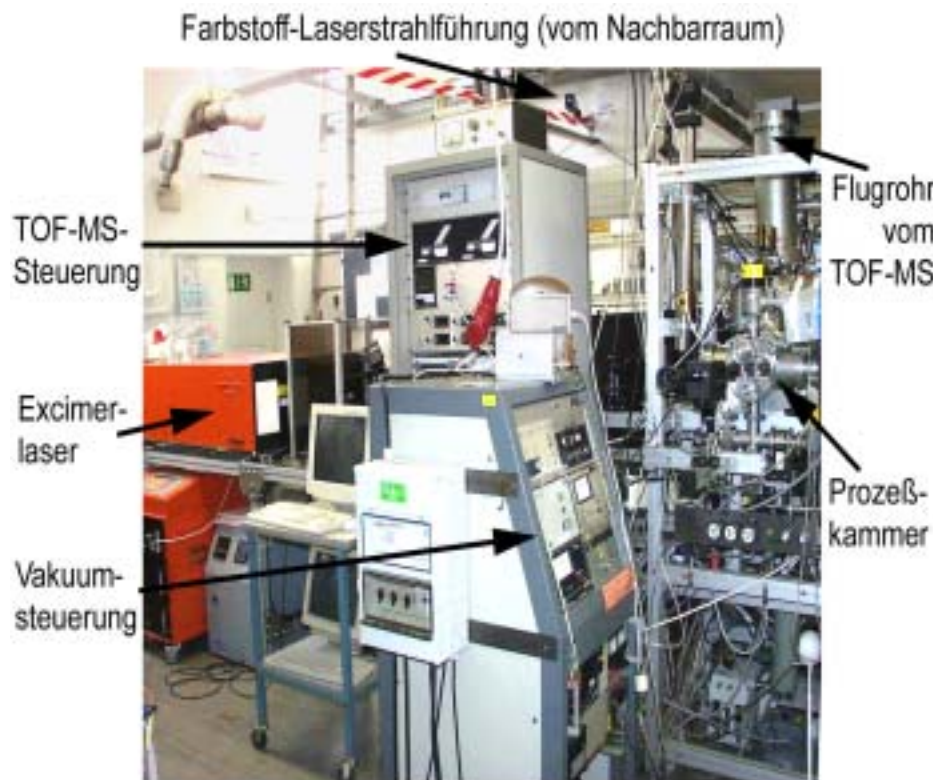


Abbildung 3.1: Anlage zur *in situ*-Untersuchung der CVD- und PVD-Gasphasenprodukte.

## 3.1 Prozeßkammer und Analysesystem

Die Apparatur ist modular aufgebaut und besteht aus drei Edelstahlzylindern von 150 mm Durchmesser und 150 mm Tiefe. Die seitlichen Fensterflansche und Fenster ermöglichen die Laserstrahlführung und Laserstrahljustierung in die Analysenkammer. Die einzelnen Vakuumkammern (Module) sind durch Lochblenden miteinander verbunden. Dieser Aufbau ermöglicht eine *in situ* - Analyse der Gasprobe, ohne den Abscheideprozeß selbst zu stören.

### 3.1.1 Vakuumsystem

Das Vakuumsystem der Apparatur besteht aus drei Vakuumkammern:

- In der *Prozeßkammer* werden die PVD- ( $10^{-5}$  mbar) und CVD-Prozesse (0,1 bis 1 mbar) durchgeführt.
- In der *Analysenkammer* werden die gasförmigen Produkte und Zwischenprodukte der PVD- bzw. CVD-Reaktionen untersucht ( $10^{-8}$  mbar).
- Die *Differentielle Pumpstufe* dazwischen dient zur Druckabsenkung vom Feinvakuum in der Prozeßkammer zu UHV-Bedingungen in der Analysenkammer. Der erreichte Basisdruck beträgt  $10^{-6}$  mbar.

Für die Evakuierung der Anlage und Aufrechterhaltung des Druckes wurden Drehschieberpumpen und Turbomolekularpumpen verwendet. Die Analysenkammer ist mit zwei Turbomolekularpumpen ausgestattet, eine an der Kammer selbst und eine am Flugrohr des Massenspektrometers. Die Spezifikationen sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen. In den Kammern wurde der Druck je nach Meßbereich mit einem MKS Baratron oder mit einem im Fein- und Hochvakuum verwendbaren Vakuummeter gemessen. Beim Ablesen des Druckwertes vom Combित्रon (Thermovac und Penningvac) wurde die Gassortenabhängigkeit der Meßröhren nicht berücksichtigt. Es wurden jeweils die Korrekturfaktoren für Argon, dem im Prozeß benutzten Neutralgas, verwendet.

#### 3.1.1.1 Die Kühlfallen

Um Gasphasenspezies in geringster Konzentration nachweisen zu können, ist es wichtig, in der Analysenkammer bei HV- bzw. UHV-Bedingungen zu arbeiten. Das wurde durch den Einbau von zwei Kühlfallen realisiert. Die Kühlfallen verringern die Partialdrücke der Restgase, z. B. aromatische Substanzen mit großen Molmassen vom Pumpenöl, so daß diese in den Massenspektren nur in geringerem Maße erscheinen. Die Kühlfallen werden mit flüssigem Stickstoff ( $T = 77$  K) gekühlt, wodurch kondensierbare Teilchen auf den kalten Oberflächen ausfrieren. Die Kühlfläche in der Analysenkammer umhüllt die Ionisierungszone des Massenspektrometers und hat die Form eines Zylinders mit Öffnungen für den

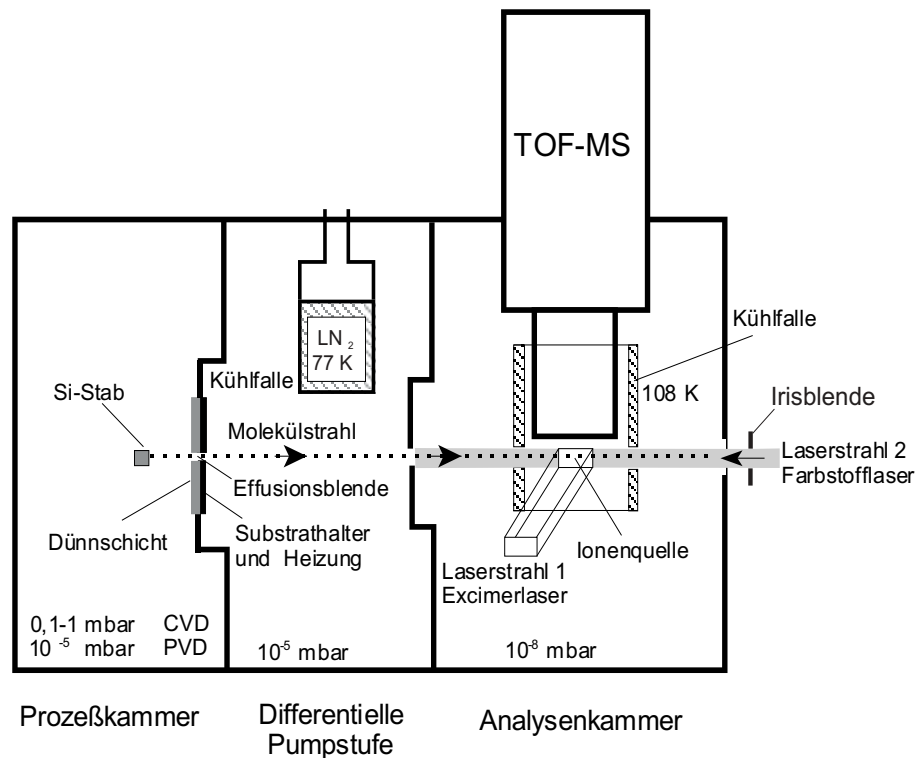


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der modularen Apparatur zur *in situ*-Prozeßgasanalyse bei der Dünnschichtabscheidung mittels CVD oder PVD mit typischen Totaldrücken (TOF-MS – Flugzeitmassenspektrometer).

Molekülstrahl und den Laserstrahl (Abbildungen 3.3, 3.2). Die Kühlfläche ist durch einen Stab mit dem Boden eines Behälters für flüssigen Stickstoff verbunden. Die Temperatur an der Kupferoberfläche der Kühlfläche wurde mit einem Widerstandsthermometer Pt100 gemessen und betrug  $T = 108 \text{ K}$ . Durch die komplizierte Konstruktion und Verbindung des Stickstofftanks mit der eigentlichen Kühlfläche durch einen langen, schmalen Stab wird eine um 31 K höhere Temperatur erreicht. Moleküle, die nicht im Molekülstrahl,



Abbildung 3.3: Kühlfalle, die in die Analysenkammer montiert ist.

sondern seitlich vom Hintergrundgas in die Ionisierungszone des Flugzeitmassenspektrometers gelangen würden, stoßen vorher an die kalte Wand und kondensieren oder werden reflektiert.



Tabelle 3.1: *Vakuumtechnische Ausstattung und Basisdrücke der modular aufgebauten Apparatur zur Prozeßgasanalyse.*

Modul	Drehschieber- pumpe	Turbomolekular- pumpe	Druck- Meßgeräte	Basis- Druck
Prozeß- kammer (PK)	Leybold Trivac BCS 25 (25 m <sup>3</sup> /h)	Pfeiffer-Balzers TPU 170 (170 l/s)	MKS-Baratron 122 A max. 10 mbar Leybold-Heraeus Combitron CM 330 10 <sup>3</sup> -10 <sup>-6</sup> mbar	10 <sup>-5</sup> mbar
Differentielle Pumpstufe (DP)	Leybold Trivac D16B (16 m <sup>3</sup> /h)	Leybold Turbovac 360 (360 l/s)	Leybold-Heraeus Combitron CM 330 10 <sup>3</sup> -10 <sup>-6</sup> mbar	10 <sup>-6</sup> mbar
Analysen- kammer (AK)	Leybold Trivac D25B (25 m <sup>3</sup> /h)	Leybold Turbovac 151 Turbovac 361 (145 und 400 l/s)	Leybold Combitron CM 31 10 <sup>3</sup> -10 <sup>-9</sup> mbar	10 <sup>-8</sup> mbar

Auf diese Weise ist die Ionisierungszone des Flugzeitmassenspektrometers vor kondensierbaren Hintergrundgasen zusätzlich geschützt. In der Analysenkammer verbesserte sich der Druck durch die Kühlfallen um das Zehnfache (von 10<sup>-7</sup> mbar auf 10<sup>-8</sup> mbar).

### 3.1.2 Prozeßkammer und Abscheideprozesse

Die Dünnschichtabscheidung erfolgt in der Prozeßkammer (Abbildung 3.4). Das Substrat befindet sich an der Grenze zur differentiellen Pumpstufe. Zur Erzeugung der schichtbildenden Spezies in der Gasphase wurden verschiedene PVD- und CVD-Verfahren angewendet. Diese werden im weiteren kurz dargestellt und charakterisiert.

- **Silicium-Verdampfung (PVD-Prozeß)**

Ein Si-Stab von  $0,4 \times 2 \times 25$  mm<sup>3</sup> Größe wurde in einer Graphithalterung mit 4 mm Abstand vor der Lochblende befestigt. An die Graphithalterung wurde eine Gleichspannung angelegt. In Abhängigkeit von der eingestellten Stromstärke (1 A bis 4 A) wurde der Si-Stab bei 10<sup>-5</sup> mbar Basisdruck zum Glühen gebracht. Die Temperatur an der Drahtoberfläche wurde mit einem Glühdraht-Pyrometer (Thermo Electric, Fa. Pyro-Werk GmbH) gemessen und war mittels Stromstärke von 1073 K (1 A) bis 1543 K (4 A) regulierbar. Bei diesen Temperaturen ist der Si-Stab eine Quelle für Silicium-Atome, die verdampfen und eine Silicium-Schicht bilden können. Die Genauigkeit der Temperaturanzeige des Pyrometers wurde durch den Vergleich mit einem 2-Wellenlängenpyrometer (ISQ 10-LO, Fa. Impac Electronic GmbH) überprüft.

Die angezeigten Temperaturen stimmten auf  $\pm 10$  K überein.

- **SiH<sub>4</sub>-Pyrolyse am Si-Heizstab (CVD-Prozeß)**

Als Heizquelle für das Prozeßgas (Argon-Silan-Gemisch) diente der bereits beschriebene Silicium-Stab. Der Druck in der Prozeßkammer betrug während des Prozesses 0,1 bis 1 mbar. Die maximal erreichbare Si-Stabtemperatur lag bei 1473 K.

- **Glimmentladung in SiH<sub>4</sub>-Athmosphäre (CVD-Prozeß)**

Für die Glimmentladung wurde eine ringförmige Elektrode ( $d = 2$  cm) aus Kupfer im Abstand von 15 mm vor der Lochblende platziert. Die Glimmentladung erfolgte mit 2,5 kV bis 2,8 kV Zündspannung gegen die Lochblende (Masse) bei Prozeßgasdruck von 0,5 mbar (3 % SiH<sub>4</sub> in He).

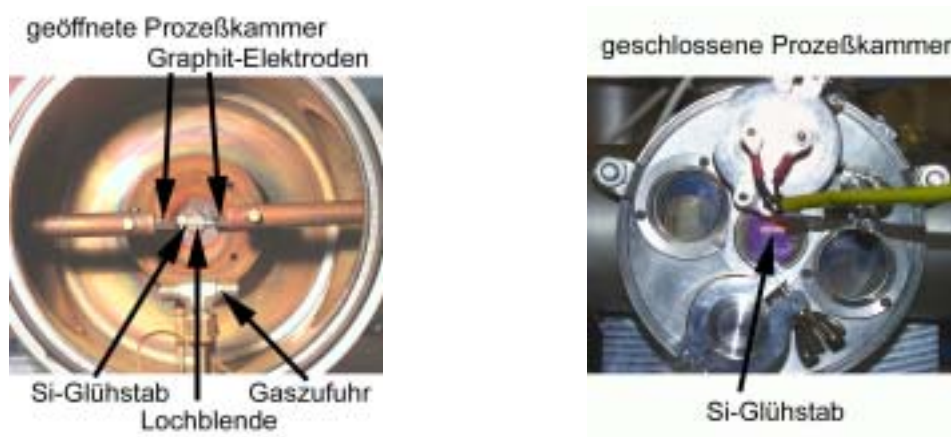


Abbildung 3.4: *Geöffnete und geschlossene Prozeßkammer mit dem Si-Stab vor der Effusionsblende.*

Für die CVD-Experimente wurden verschiedene Prozeßgase benutzt (Tabelle 3.2). Sie wurden mittels Durchflußregler in die Prozeßkammer geführt. Die Gasdurchflüsse ließen sich durch Massendurchflußregler (MKS Instruments, Typ 1259B) von 0,5 bis 10 sccm<sup>1</sup> einstellen. Zusätzlich wurde der Druck in der Prozeßkammer mit einem Kapazitätsmanometer MKS Baratron 122A gemessen und einem Druckregler MKS 252A nachgeregelt. Damit war es möglich, zugleich bei konstantem Druck und konstanten Durchflußmengen zu arbeiten.

Gasart	Reinheit	Hersteller
Ar	4.8	LINDE
He	4.6	LINDE
SiH <sub>4</sub>	6.0	LINDE

Tabelle 3.2: *Hersteller und Reinheit der verwendeten Gase.*

<sup>1</sup> Standardkubikzentimeter pro Minute: 1 sccm entspricht  $6,8 \cdot 10^{-7}$  Mol/s

### 3.1.3 Analysensystem

Die *in situ* - Probenentnahme aus der Prozeßkammer findet durch eine Edelstahl-Blende statt. Die Lochblende mit einer Stärke von 0,1 mm und einem Durchmesser von 0,05 mm bis 1 mm, befindet sich in der Mitte der Wand zwischen Prozeßkammer und differentieller Pumpstufe. An beiden Seiten der Lochblende befinden sich Halterungen für Substrate zum Abscheiden dünner Schichten. Teilchen, die sich in unmittelbarer Nähe der Lochblende befinden, können in die differentielle Pumpstufe entweichen. Sie bilden dabei einen effusiven Molekülstrahl und erreichen teilweise stoßfrei die Analysenkammer, in der sie durch einen Laserstrahl ionisiert und massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

Das Flugzeitmassenspektrometer (RFT10-TOF, Fa. Kaesdorf) ist an die Analysenkammer angeflanscht und dient zur Detektion der mittels Laserionisierung erzeugten positiven Ionen. Dabei handelt es sich um eine durch den Einbau eines zweistufigen Ionenreflektors [18] verbesserte Version des linearen TOF-MS von Wiley & McLaren [16]. Die Betriebsspannungen des TOF-Massenspektrometers sind von der Länge der spannungsfreien Driftstrecke von 808 mm abhängig. Als optimal für den Nachweis (großes Ionisierungsvolumen) haben sich die in Tabelle 3.3 aufgelisteten Einstellungen für die Elektroden erwiesen.

Elektrode	Potential [V]
Repeller	+4000
Extraktion	+2000
Mittelnetz	+2245
Endnetz	+3600
MCP	-4000 bis -4500

Tabelle 3.3: *Elektrische Betriebsparameter des Flugzeitmassenspektrometers (TOF-MS). MCP – Micro Channel Plates (Ionendetektor).*

Aus der Potentialdifferenz zwischen Repeller- und Extraktionselektrode folgt, daß die positiven Ionen mit einer Netto-Spannung von +2000 V aus dem Ionisierungsvolumen in das Flugrohr beschleunigt werden (Abbildung 4.6). Die Ionen werden mit einem zweistufigen Vielkanaldetektor (MCP - Microchannel Plates S3040-10-D, Fa. Galileo Corporation) in Chevron-Anordnung detektiert. Die Gesamtverstärkung der MCP-Kanalplatten beträgt dabei  $10^6$ . Die MCP besitzen eine kurze Reaktionszeit (Signalverarbeitung), was in Verbindung mit schneller Nachweiselektronik eine gute Massenauflösung der Ionensignale gewährleistet. Das Stromsignal wird nach dem Verlassen der Kanalplatten am 50  $\Omega$ -Eingangswiderstand eines Vorverstärkers in ein Spannungs-Signal umgewandelt, um den Faktor 50 verstärkt und mittels BNC-Kabel in einem Oszilloskop (TPS644B Fa. Tektronix) bzw. einen Ionenzähler (SR 430, Fa. Stanford Research System) eingespeist. Die auf diese Weise detektierten Einzelionen-Signale sind in der Größenordnung von 100 bis 200 mV.

## 3.2 Lasersysteme und Strahlführung

Das Lasersystem dient zur Ionisierung der untersuchten Spezies, um sie in einem Flugzeitmassenspektrometer nachzuweisen. Zur nichtresonanten Ionisierung wurde der Strahl eines Excimerlasers eingesetzt. Resonante Ionisierung wurde erreicht, indem zusätzlich zum Strahl des Excimerlasers der Strahl eines Nd:YAG-lasergepumpten Farbstofflasers hinzu kam. In diesem Abschnitt werden die verwendeten Laser und ihre Strahlführung beschrieben.

### 3.2.1 Lasersysteme

- Der **Excimerlaser** (EMG 201 MSC, Fa. Lambda Physik) ist mit 3 Gasmischungen betrieben worden, um drei verschiedene Wellenlängen zu erzeugen (Tabelle 3.4). Als Puffergas diente Helium oder Neon. Mit Neon als Puffergas ist die zeitliche Fluktuation zwischen Ansteuerimpuls und Laserpuls mit ca. 1-3 ns günstiger als bei Helium mit 8-11 ns. Deswegen wurde bei Experimenten mit zeitlicher Überlagerung der Pulse des Excimer- und des Farbstofflasers (REMPI) mit Neon gearbeitet. Der Laser wurde mit konstanter Pulsenergie und mit Hochspannungen zwischen 20 und 23 kV betrieben. Die eingestellte Laserenergie variierte um ca. 5% von Puls zu Puls.

Tabelle 3.4: *Spezifikationen des benutzten Excimerlasers [107].*

Gasmischung	Wellenlänge [nm]	Energie $h\nu$ [eV]	maximale Pulsenergie [mJ]	Pulsdauer [ns]
ArF	193	6,40	300	23
KrF	248	4,99	400	34
XeF	351	3,53	300	30

Das Strahlprofil ist rechteckig (22 mm Breite  $\times$  7 mm Höhe) und hat eine relativ große, horizontale Divergenz von ca. 3 mrad. Es war deshalb notwendig, in den Strahlweg von ca. 3 m Länge ein Teleskop einzubauen, um einen parallelen Strahl im Ionisierungsvolumen zu ermöglichen.

- Der **Farbstofflaser** (Scanmate, Fa. Lambda Physik) besteht aus folgenden Komponenten:
  - Laserkopf,
  - Farbstoffkreisläufe für den Oszillator/Vorverstärker (Küvette) und für den Hauptverstärker (Bethune-Zelle),
  - Frequenz-Verdopplungseinheit mit einem BBO1-Kristall (von 440-590 nm zu 220-295 nm),
  - Kontrolleinheit mit Computer.

Die Farbstoffkonzentration in der Oszillator/Vorverstärker-Küvette ist ca. 5 mal höher als in der Bethune-Zelle. Die Bethune-Zelle als Hauptverstärker sorgt für hohe Pumpleistungen und bessere Konversionseffizienz sowie ein gaußförmiges Strahlprofil mit einer Divergenz von 0,5 mrad. Diese kleine Divergenz ermöglicht es, den Laserstrahl auf Entfernungen von 15 m (Abstand des Lasers von der Apparatur) ohne zusätzliche optische Elemente (Linsen, Teleskope) zu justieren.

Der Laser wurde für REMPI von Si-Atomen mit dem Farbstoff Coumarin 500 und Frequenzverdoppelung betrieben. Der in dieser Weise erzeugte Durchstimmbereich liegt zwischen 248 nm und 270 nm mit dem Intensitätsmaximum bei 259 nm. Die Laserpulsenergie vor dem Eintrittsfenster zur Analysenkammer betrug  $0,4 \pm 0,05$  mJ. Zur REMPI von Si<sub>2</sub>-Molekülen wurde BiBuQ als zweiter Farbstoff benutzt. Damit können Wellenlängen um 390 nm erzeugt werden. Diese mussten für die Experimente nicht verdoppelt werden. Die Laserpulsenergie vor dem Eintrittsfenster zur Analysenkammer betrug  $1,5 \pm 0,3$  mJ.

- Der **Nd:YAG-Laser** (503-D.NS 779/10, Fa. Soliton) dient als Pumplaser für den Farbstofflaser. Die optische Anregung des Nd:YAG-Stabs erfolgt über Blitzlampen. Die Pulsfolgefrequenz beträgt 10 Hz. Sie bestimmt die Aufnahmezeit der Massenspektren, wobei ein Massenspektrum durch Aufsummieren der Ionen, die durch 500 bis 2500 Laserpulse erzeugt wurden, gebildet wird. Durch die Frequenzverdoppelung der Fundamentalen ( $\lambda = 1064$  nm) in KDP-Kristallen erzeugt man Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich:  $\lambda = 532$  nm. Eine Frequenzverdreifung liefert eine Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 355$  nm. Die Pulsbreite beträgt 6 - 8 ns. Die 355 nm Wellenlänge diente zum Pumpen der verwendeten Farbstofflösungen Coumarin 500 und BiBuQ.

### 3.2.2 Strahlführung

Bei den Experimenten mit resonant unterstützter Photoionisierung (REMPI) verlaufen die Laserstrahlen des Excimerlasers und des Farbstofflasers im Ionisierungsvolumen des TOF-Massenspektrometers senkrecht zueinander (Abbildung 3.5). Bei einem Partialdruck von  $10^{-13}$  mbar befinden sich in einem Volumen von  $1 \text{ mm}^3$  nur ca. 10 Teilchen. Aus diesem Grund müssen sich die Laserstrahlen derart überlagern, daß die Ionisierungszone möglichst groß ist. Daher ist es wichtig, die Laserstrahlgeometrie an den Molekülstrahldurchmesser von 5 mm anzupassen. Um dies zu erreichen, wurde eine rechteckige Blende (40 mm Breite  $\times$  16 mm Höhe) mittig in den Excimer-Laserstrahl gestellt und mittels eines Teleskopes in die Ionenquelle der Apparatur abgebildet. Das Teleskop verkleinerte das ursprüngliche Strahlprofil auf 1/5, so daß in der Ionisierungszone des TOF-MS ein Laserstrahlprofil mit 8 mm Breite  $\times$  4 mm Höhe erzeugt wurde. Der beim Eingang zur Analysenkammer mit einer Iris-Blende geformte Farbstoff-Laserstrahl hat einen Durchmesser von 4,5 bis 5 mm.

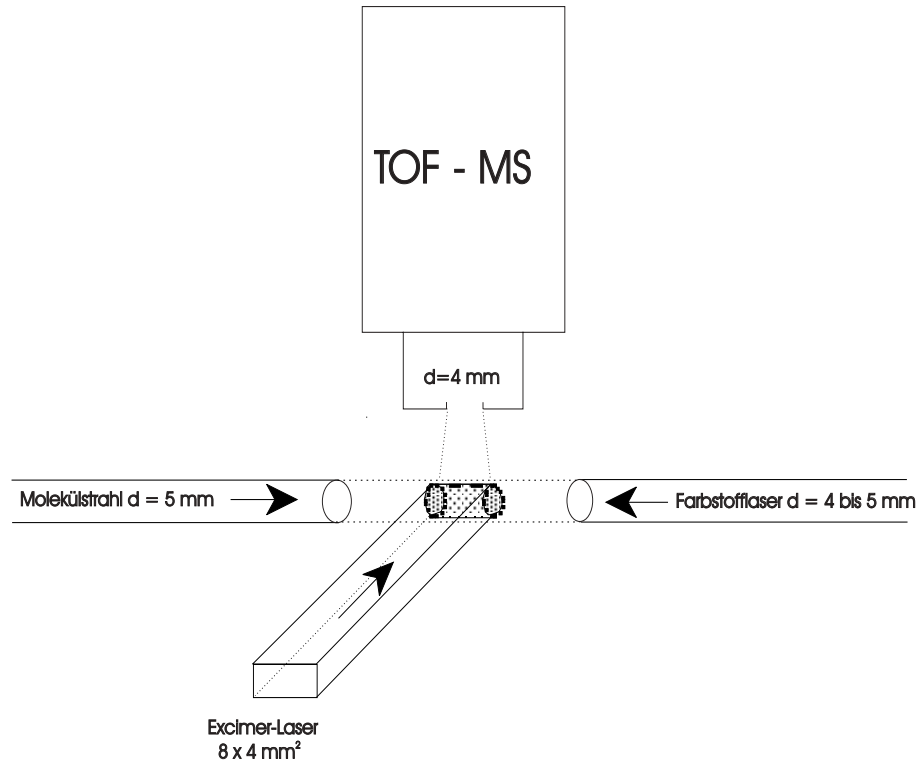


Abbildung 3.5: *Schematische Anordnung der Laser- und Molekülstrahlen im TOF-MS. Der Überlagerungsbereich der Strahlen bildet die Ionenquelle.*

Die Blende zum TOF-MS hat einen Durchmesser von 4 mm (Abbildung 3.5). Aus diesen Einstellungen resultiert eine Ionisierungszone von  $0,13 \pm 0,03 \text{ cm}^3$ .

### 3.3 Steuerung und Signalverarbeitung

Die Steuerung der Apparatur übernehmen ein Computer mit einem Steuerungsprogramm und ein Impulsgenerator (Abbildung 3.6). Der Impulsgenerator steuert die beiden Ionisierungslaser mit entsprechenden Verzögerungszeiten, so daß sich die Laserpulse in der Analysenkammer zeitlich überlagern. Die zeitliche Überlagerung der beiden Laserpulse spielt bei resonanter Ionisierung eine wichtige Rolle, weil das zu ionisierende Molekül beide Photonen während der Lebensdauer des angeregten Zustandes absorbieren muß. Die Signale des Excimerlaser-Pulses und des Farbstofflaser-Pulses werden mittels zweier Photodioden vor den Eintrittsfenstern zur Analysenkammer registriert. Die Laserpulssignale werden dann mit einem Oszilloskop dargestellt und ihre zeitliche Überlagerung eingestellt. Aufgrund der Pulsdauer des Excimerlasers von 25-35 ns und des Farbstofflasers von 5-7 ns hat die zeitliche Fluktuation des KrF-Lasers (von 1 bis 3 ns) keinen Einfluß auf den Ionisierungsvorgang.

Das in Borland-Pascal geschriebene Steuerungsprogramm [108] ermöglicht den Datenaustausch zwischen dem Ionenzähler und dem Farbstofflaser (Gittereinstellung). Nach jeder

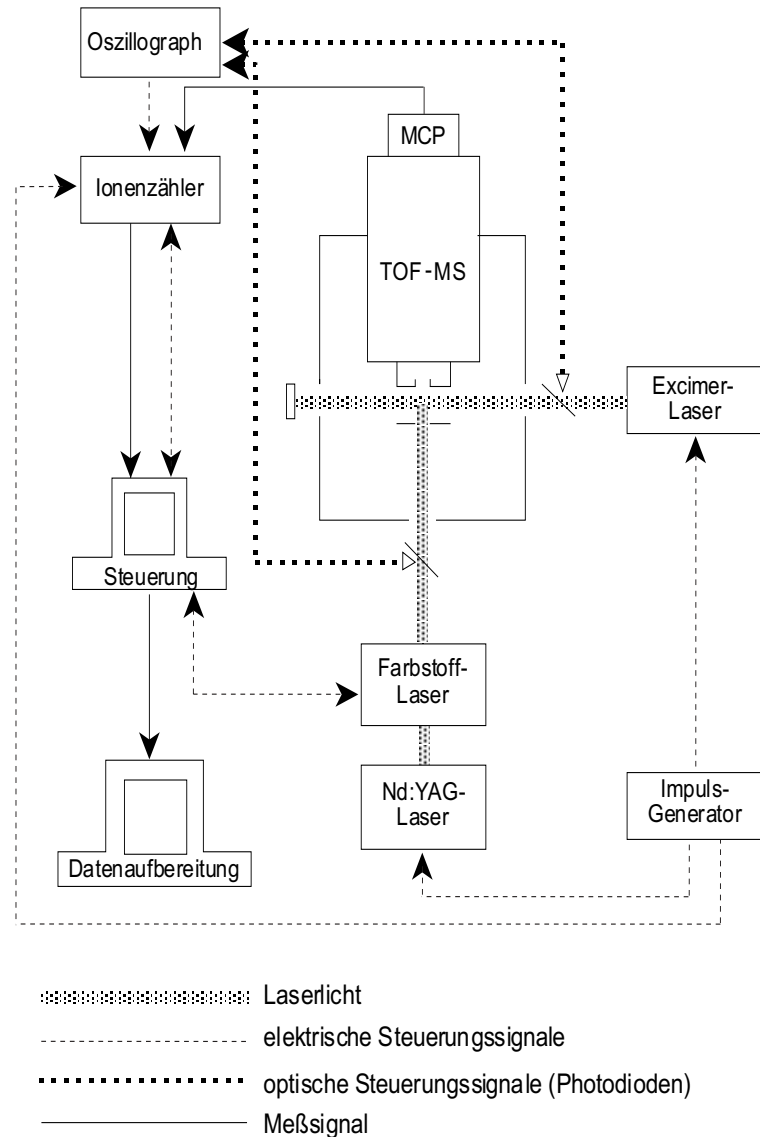


Abbildung 3.6: Schema zur Führung der Laserstrahlen sowie der Steuerungs- und Meßsignale in der Analysenkammer.

Aufnahme eines Massenspektrums (z. B. 1000 Laserpulse) wurde die Wellenlänge über die Verstellung des Farbstofflasergitters automatisch geändert und die nächsten 1000 Laserpulse aufsummiert. Diese Meßprozedur wiederholte sich, bis der ausgewählte Spektralbereich erfaßt war.

Die Signalverarbeitung erfolgte mit dem Ionenzähler und mit einem PC. Der Ionenzähler (SR 430, Fa. Stanford Research System) registriert die Einzelionen als Funktion der Zeit. Die Zeitauflösung ist durch die Breite der einzelnen Kanäle von 5 ns bis 10 ms einstellbar. Es wurde bei der maximalen Auflösung bzw. der kleinsten bin-Breite von 5 ns gearbeitet. Die Zahl der Kanäle (1k bis 32k) bestimmt die maximale Flugzeit und damit die höchste Ionenmasse, die man registrieren kann. Typische Flugzeiten der Masse 28 liegen bei  $8,3 \mu\text{s}$  und der Masse 360 bei  $30 \mu\text{s}$ .

Bei jedem Laserpuls wird durch den Ionen­zähler ein vollständiges Flugzeitmassenspektrum aufgenommen. Für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis (S/R) wurden zumindest einige hundert bis einige tausend Einzel-Spektren (Laserpulse) aufsummiert. Um die Aufnahme der Massenspektren zu erleichtern, wurde ein Auswerteprogramm in Borland Pascal geschrieben [109]. Damit war es möglich, in kurzer Zeit mehrere Spektren hintereinander aufzunehmen und große Wellenlängenbereiche durchzustimmen oder die Temperatur- bzw. Zeitabhängigkeiten der Ionensignale zu untersuchen. Mit Hilfe des Programmes konnten die detektierten Flugzeitmassenspektren als wellenlängenabhängige 3D-Massenspektren dargestellt werden (Signalintensität in Abhängigkeit von der Flugzeit (1. Dimension) und von der Wellenlänge (3. Dimension)).



# Kapitel 4

## Grundlagen der angewendeten Methoden

Im folgenden Kapitel werden zum besseren Verständnis der in der Anlage ablaufenden Prozesse die Grundlagen der verwendeten Analysenmethode und eigene Vorarbeiten dazu kurz dargestellt. Im Abschnitt Gaskinetik wird auf den effusiven Molekülstrahl, die Teilchenströme und Teilchendichte in der Analysenkammer sowie auf die Ausbreitung von metastabilen Teilchen in der Prozeßkammer eingegangen. Danach werden kurz die Laserionisierung und die Flugzeitmassenspektrometrie vorgestellt, wobei der Aufbau und die Massenauflösung des verwendeten TOF-MS erläutert werden. Am Ende des Kapitels folgt eine kritische Bewertung der Methode.

### 4.1 Gaskinetik

Der Dichteunterschied zwischen den Orten der Probenentnahme (Lochblende) und Probenanalyse (Ionenquelle) beträgt 7-8 Größenordnungen. Die Probenentnahme mittels effusivem Molekülstrahl ermöglicht eine stoßfreie Überführung der Probe in die Analysenkammer. Insbesondere werden dabei chemisch reaktive Stöße zwischen Si-haltigen Spezies vermieden, so daß eine *in situ* - Analyse möglich wird.

#### 4.1.1 Effusion

Wesentliches Merkmal eines effusiven Molekülstrahles ist, daß die Teilchen beim und nach dem Passieren der Blende keine Stöße erfahren [33]. Hierzu muß der Durchmesser und die Tiefe der Blendenöffnung viel kleiner als die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Teilchen sein. Die mittlere freie Weglänge ist proportional zur Gastemperatur  $T$  und umgekehrt proportional zum Gasdruck  $p$ :

$$\lambda = \frac{k \cdot T}{\pi \cdot \sqrt{2} \cdot p \cdot d^2} \quad (4.1)$$

mit der Boltzmann Konstante  $k$  und dem Durchmesser der Teilchen  $d$ .

Die Effusion durch eine Lochblende wird durch eine cosinusförmige Verteilungsfunktion beschrieben (Abbildung 4.1) [110]:

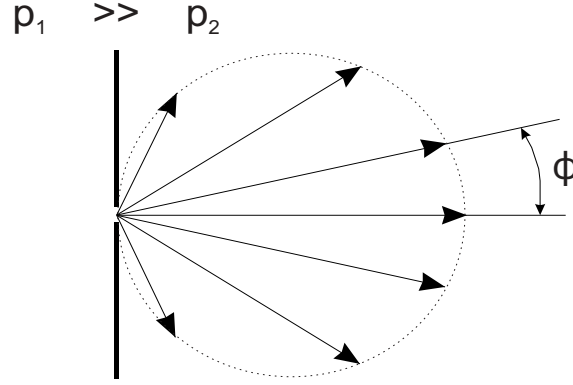


Abbildung 4.1: Winkelverteilung der Teilchen im effusiven Molekülstrahl. Die Pfeillängen stellen die Molekülstrahlintensitäten dar.

Die Zahl der Teilchen, die sich effusiv im Molekülstrahl ausbreiten ist:

$$dN = \frac{d\Omega}{4\pi} \cdot n \cdot \bar{v} \cdot A \cdot \cos \phi \quad (4.2)$$

In Gleichung 4.2 ist  $dN$  der partielle Teilchenfluß hinter der Blende,  $d\Omega = 2\pi \sin \phi d\phi d\psi$  das Raumwinkelement,  $n$  die Dichte vor der Effusionsblende,  $\bar{v}$  die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen und  $A$  die Fläche der Effusions-Blende. Die Gesamtzahl der Teilchen im Molekülstrahl erhält man durch Integration der Gleichung 4.2 über den Raumwinkel  $\Omega$ . Die Integration über  $\psi = 0$  bis  $2\pi$  und von  $\phi = 0$  bis  $\pi/2$  ergibt:

$$N = \frac{1}{4} \cdot n \cdot \bar{v} \cdot A \quad (4.3)$$

Die Intensität des in die Analysenkammer gelangenden Molekülstrahls wird durch den Öffnungswinkel  $\beta$  bestimmt, unter dem das Ionisierungsvolumen (resultiert aus Überlagerung des Molekülstrahls mit dem Laserstrahl) von der Lochblende aus gesehen wird. Die Entfernung zwischen Molekülstrahlquelle (Lochblende) und Ionenquelle des TOF-MS beträgt 290 mm. Sie ist durch die Abmessung der differentiellen Pumpstufe und dem festen Aufbau des TOF-MS in der Analysenkammer festgelegt (Abbildung 4.2).

Eine typische Abscheidung von Silicium-Dünnschichten mittels CVD-Prozeß erfolgt im Feinvakuum. Bei Raumtemperatur und einem Gesamtdruck von 0,2 mbar bis 0,6 mbar betragen die mittleren freien Weglängen  $\lambda$  für das  $N_2$ -Molekül ( $m/e = 28$ ) 1,4 mm bis 0,5 mm. Damit sind die Blendendicke von 0,1 mm und der Blendendurchmesser von 0,24 mm kleiner als die jeweilige mittlere freie Weglänge. Die Effusionsbedingungen sind in diesem Fall annähernd erfüllt.

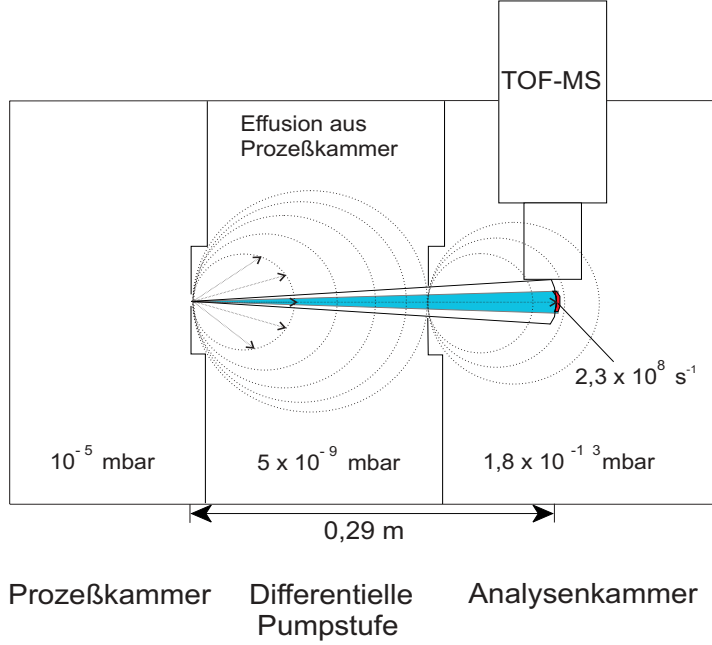


Abbildung 4.2: *Schematische Darstellung der Gasanalyseapparatur mit Angaben zu Gasteilchenströmen in der Ionenquelle [Teilchen/s] und **Hintergrunddrücken** [mbar] unter PVD-Abscheidebedingungen.*

### 4.1.2 Teilchenströme und Teilchendichten

In diesem Abschnitt werden die Gasteilchenströme durch die Öffnungen zwischen Prozeßkammer und Analysenkammer betrachtet. Es folgen Abschätzungen des zu erwartenden Hintergrunddruckes in den Kammern sowie die Ermittlung der Teilchenzahl im Ionisierungsvolumen des TOF-MS, die dorthin stoßfrei von der Prozeßkammer gelangen. Für die Abschätzungen wird Gleichung (4.2) benutzt und über den entsprechenden Öffnungswinkel  $\beta$  integriert. Aus dem Teilchenstrom durch die Lochblende in Gleichung 4.2 ergeben sich abhängig von  $\beta$  die Leckrate  $\Gamma_{pV}$  und der Teilchenfluß  $\Gamma_n$  [111]:

$$\Gamma_{pV} = \frac{1}{4} \cdot p \cdot \bar{v} \cdot A \cdot \sin^2 \beta \quad (4.4)$$

$$\Gamma_n = \frac{1}{4} \cdot n \cdot \bar{v} \cdot A \cdot \sin^2 \beta \quad (4.5)$$

Aus der Leckrate  $\Gamma_{pV}$  und dem Saugvermögen  $S$  der Turbomolekularpumpen in den jeweiligen Kammern erhält man die dort zu erwartenden Drücke:

$$p = \frac{\Gamma_{pV}}{S} \quad (4.6)$$

Mit Ausnahme der Teilchen, die durch die differentielle Pumpstufe in die Analysenkammer strömen, bauen alle anderen Teilchen in der differentiellen Pumpstufe einen Hintergrunddruck auf (Abbildung 4.2). Dieser ist eine Quelle für einen neuen, effusiven Molekülstrahl aus der differentiellen Pumpstufe in die Analysenkammer und Ionisierungsquelle. Der Hintergrunddruck in der Analysenkammer setzt sich hauptsächlich aus den Leckraten der differentiellen Pumpstufe und der Prozeßkammer zusammen. Je geringer der Druck in der differentiellen Pumpstufe ist, desto geringer ist der Druck in der Analysenkammer.

Um die Bedeutung der Gastransportprozesse zu veranschaulichen, wurden die Partialdrücke in den Kammern und die Teilchenflüsse aus der Prozeßkammer für einen Prozeßkammerdruck von 0,5 mbar, eine Gastemperatur von 300 K, ein Blendenradius von 0,12 mm zwischen Prozeßkammer und differentieller Pumpstufe sowie einen Blendenradius von 0,75 mm zwischen differentieller Pumpstufe und Analysenkammer berechnet. Diese Berechnungen gelten für stabile Moleküle, die sich in der differentiellen Pumpstufe und in der Analysenkammer anreichern und so ein Hintergrundsignal hervorrufen. Die Ergebnisse für die als Beispiel ausgewählten zwei Teilchenarten mit  $m/e = 32$  (Silan) und  $m/e = 62$  (Disilan) sind in der Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: *Berechnete Partialdrücke in der differentiellen Pumpstufe (DP) und Analysenkammer (AK) sowie Teilchenflüsse und Teilchenzahlen in der Ionenquelle (IQ) für 0,5 mbar Gas in der Prozeßkammer (PK) und Gastemperatur von 300 K.*

Parameter	$m/e = 32$ ( $\text{SiH}_4$ )	$m/e = 62$ ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )
Druck DP [mbar]	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Druck AK [mbar]	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
Teilchenfluß PK-DP [ $\text{s}^{-1}$ ]	$6,7 \cdot 10^{16}$	$4,8 \cdot 10^{16}$
Teilchenfluß PK-IQ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$5,0 \cdot 10^{12}$	$3,6 \cdot 10^{12}$
Teilchenzahl in der IQ	$4,5 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^7$

Aus Tabelle 4.1 ergeben sich die im folgenden dargestellten Schlußfolgerungen. Leichte Teilchen zeigen größere Teilchenflüsse und Leckraten als schwere Teilchen. Die Ursache liegt in den unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Austrittswahrscheinlichkeiten der Teilchen aus der Effusionsblende. Bei 300 K bewegen sich Silanmoleküle ( $m/e = 32$ ) mit  $v_1 = 445 \text{ m/s}$  und Disilanmoleküle ( $m/e = 62$ ) mit  $v_2 = 320 \text{ m/s}$ , also um den Faktor 1,4 schneller. Daher ist der Partialdruck von Silan in der differentiellen Pumpstufe um den Faktor 1,4 höher als der Partialdruck von Disilan. Der Druck in der Analysenkammer ist vor allem durch die Teilchenflüsse und Leckraten aus der differentiellen Pumpstufe geprägt. Dort sind die Partialdrücke der beiden Massen bereits unterschiedlich, so daß der Hintergrunddruck von Silan in der Analysenkammer um den Faktor 2 ( $= 1,4^2$ ) größer ist als der von Disilan.

Für die Analyse sind die Teilchen wichtig, die direkt aus der Prozeßkammer kommen und vom ionisierenden Laser erfaßt werden. Vergleicht man die Teilchenflüsse von der Prozeßkammer in die differentielle Pumpstufe bzw. in die Ionenquelle, so ergibt sich, daß nur ein Anteil von  $1,3 \cdot 10^{-4}$  des Gesamtteilchenflusses in die Ionenquelle gelangt. Anderweitig in die Ionisierungszone gelangende Teilchen sorgen für ein Hintergrundsignal.

Die in der Prozeßkammer erzeugten metastabilen Teilchen werden im Molekülstrahl stoßfrei in die Ionenquelle transportiert. Sie können in der differentiellen Pumpstufe und in

der Analysenkammer aufgrund ihrer Reaktivität keinen Hintergrunddruck aufbauen.

Bei Partialdrücken in der Prozeßkammer von z.B.  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar resultiert ein Teilchenfluß in die Ionenquelle von  $2,3 \cdot 10^8$  Teilchen/s (Abbildung 4.2). Dieser Teilchenfluß entspricht einer Teilchenzahl von 900 bei einem Ionisierungsvolumen von  $0,1 \text{ cm}^3$ .

Interessant ist die Frage, in welchem Zusammenhang die in der Ionenquelle gemessene Teilchenzahl zu den temperaturbedingten Änderungen der Teilchendichte in der Prozeßkammer steht. Die Zahl der Teilchen in der Ionisierungszone des TOF-MS ist gleich dem Produkt aus dem Teilchenfluß und der Zeit, die die Teilchen benötigen, um die Ionisierungsquelle zu passieren. Beide werden durch Änderungen der Temperatur beeinflusst. Der Teilchenfluß im Molekülstrahl hängt im wesentlichen über die Teilchendichte und über die mittlere Teilchengeschwindigkeit von der Gastemperatur ab (Gleichung 4.2). Gemäß dem idealen Gasgesetz nimmt die Teilchendichte umgekehrt proportional mit der Temperatur ab. Andererseits nimmt die mittlere Teilchengeschwindigkeit  $\bar{v} \sim \sqrt{T}$  mit der Temperatur zu. Der Teilchenfluß im Molekülstrahl ist daher proportional zu  $\sim \frac{\sqrt{T}}{T}$ .

Die Flugzeit durch die Ionisierungszone des TOF-MS ist umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit der Teilchen und somit proportional zu  $\sim \frac{1}{\sqrt{T}}$ . Daraus folgt, daß die mit dem Molekülstrahl in die Ionisierungszone gelangende Teilchenzahl  $N$  umgekehrt proportional zur Gastemperatur in der Prozeßkammer ist:

$$N \sim \frac{\sqrt{T}}{T} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}} = \frac{1}{T}$$

### 4.1.3 Ausbreitung metastabiler Teilchen

Bei CVD-Prozessen spielen metastabile Teilchen eine große Rolle. Es kann sich dabei um elektronisch angeregte Moleküle, hochschwingungsangeregte Moleküle, Ionen oder Radikale handeln. Metastabile Teilchen reagieren bei Stößen mit anderen Spezies und sind dadurch kurzlebig. Die Lebensdauer hängt von der Stoßrate mit reaktiven Molekülen bzw. von der mittleren freien Weglänge im Gasgemisch ab. Sie entstehen je nach Prozeßführung in einer bestimmten Entfernung von der Effusionsblende, so daß nur ein Teil die Blende erreichen kann, ohne vorher abzureagieren. Nach Passieren der Effusionsblende erfahren die Teilchen im Molekülstrahl keine Stöße mehr, so daß sie mit dem TOF-MS in der Analysenkammer nachweisbar sind. Die Wahrscheinlichkeit  $P(t)$ , daß ein Teilchen bis zur Zeit  $t$  nach der Entstehung keinen Stoß erfahren hat, ändert sich zeitlich gemäß [112]:

$$\frac{dP(t)}{dt} = -w P(t) \quad (4.7)$$

wobei  $w$  die orts- und damit zeitabhängige Stoßrate ist. In Gleichung 4.7 sind

$$w = \bar{v} \cdot \sqrt{2} \cdot n_x \cdot \sigma_0 \quad \text{die Stoßrate,}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{die mittlere Geschwindigkeit,}$$

$$n_x = \text{die Teilchendichte am Ort } x \text{ und}$$

$$\sigma_0 = \text{der Stoßquerschnitt (von SiH}_4\text{: } \sigma_0 = 4,7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2\text{)}.$$

Für die Berechnung der Wahrscheinlichkeit, daß ein metastabiles Teilchen (SiH<sub>2</sub>-Radikal) beim Flug von der Si-Staboberfläche zur Effusionsblende nicht stößt und damit nachweisbar ist (Lebensdauer des Radikals), wurden bezüglich den experimentellen Bedingungen folgende vereinfachende Annahmen gemacht:

1. Das Radikal fliegt mit konstanter Geschwindigkeit  $\bar{v}$  von der heißen Si-Staboberfläche ( $T = 1443 \text{ K}$ ).
2. Das Radikal reagiert bei jedem Stoß mit Silan oder Disilan, aber nicht mit Argon (Puffergas) und Wasserstoff (SiH<sub>2</sub> reagiert mit H<sub>2</sub> ca. 1000 bis 10 000 mal weniger als mit SiH<sub>4</sub> [113]). Für die Rechnung sind damit nur die Partialdrücke von Silan und Disilan, aber nicht die von Argon und Wasserstoff relevant.
3. Der Temperaturverlauf auf der Strecke  $x$  vom Si-Stab bis zur Effusionsblende wird als linear angenommen (in hinreichender Näherung zu dem berechneten Verlauf in Abbildung 7.9).
4. Der Silandruck bleibt nach Einstellung des stationären Gleichgewichtes konstant.
5. Die Teilchendichte von Silan ist ortsabhängig gemäß:

$$n_x \approx n_0 \cdot \frac{T_0}{T_0 - \frac{x}{x_w} \cdot (T_0 - T_w)}$$

mit der Temperatur  $T_0$  an der Heizung (Si-Staboberfläche), der Temperatur  $T_w$  an der Effusionsblende und dem Abstand  $x_w$  der Effusionsblende von der Si-Staboberfläche und der Teilchendichte  $n_0$  an der Heizung.

Nach einer Koordinatentransformation (Strecke  $x$  statt Zeit  $t$ ) mit  $t = x/\bar{v}$  erhält man aus Gleichung 4.7:

$$\frac{\bar{v}}{P(x)} \frac{dP(x)}{dx} = -w \quad (4.8)$$

$$\frac{1}{P(x)} dP(x) = -\sqrt{2} \cdot \sigma_0 \cdot n_x dx \quad (4.9)$$

Nach der Integration von Gleichung 4.9 in den Grenzen von 0 bis  $x$  erhält man die Lebensdauer für das metastabile Teilchen für seinen Flug vom Heizstab bis zum Ort  $x$  (Abstand von der Heizung):

$$P(x) = e^{-\alpha \ln \frac{T_0}{T_w}} = \left[ \frac{T_w}{T_0} \right]^\alpha \quad (4.10)$$

mit

$$\alpha = \frac{\sqrt{2} \cdot \sigma_0 \cdot n_0 \cdot T_0 \cdot x_w}{T_0 - T_w}. \quad (4.11)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein auf der Si-Staboberfläche entstandenes Radikal stoßfrei die Effusionsblende erreicht, sinkt exponentiell mit steigendem Druck des Radikalfängers. Experimentell relevante Werte sind z. B. 0,1 mbar Silan als Stoßpartner für das Radikal ( $\text{SiH}_2$ ) und Heizstabtemperaturen von 1443 K bzw. 1000 K (Abbildung 4.3). Die Wandtemperatur  $T_w$  wurde in beiden Fällen mit 350 K angenommen (siehe Abschnitt 7.1).

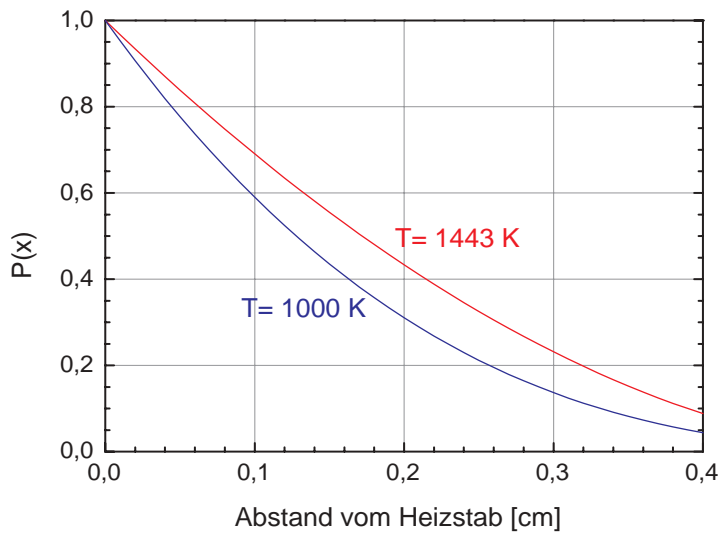


Abbildung 4.3: Wahrscheinlichkeit  $P(x)$  für stoßfreien Flug eines  $\text{SiH}_2$ -Moleküls in Abhängigkeit von der Wegstrecke  $x$  beim Flug von der Heizung ( $x = 0$ ,  $T = 1000 \text{ K}$  bzw.  $1443 \text{ K}$ ) zur Effusionsblende ( $x = 0,4 \text{ cm}$ ,  $T = 350 \text{ K}$ ) berechnet für 0,1 mbar  $\text{SiH}_4$  als Stoßpartner.

Die Temperatur an der Heizung spielt für die Wahrscheinlichkeit eine große Rolle. Bei einer Heizungstemperatur von 1443 K erreichen ca. 10% der Radikale die Blende stoßfrei. Bei einer Temperatur von 1000 K erreichen dagegen nur ca. 5% der Radikale die Blende ohne zu stoßen.

Die Lebensdauer der Radikale hängt nicht nur von der Länge der Flugstrecke, sondern auch von der Teilchendichte der Radikalfänger ab. Als Radikalfänger fungiert vor allem das kalte, unreaktierte Silan. Als repräsentatives Beispiel ist in Abbildung 4.4 die Wahrscheinlichkeit für den stoßfreien Flug eines ( $\text{SiH}_2$ )-Radikals in Abhängigkeit vom Silanpartialdruck dargestellt.

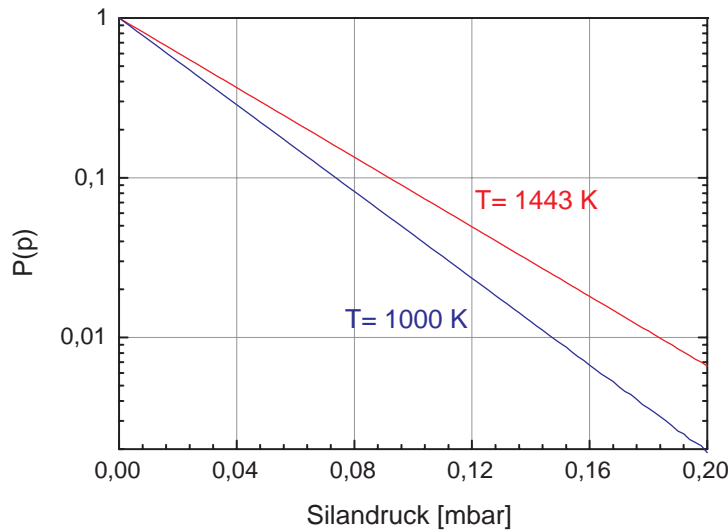


Abbildung 4.4: Wahrscheinlichkeit  $P(p)$  für stoßfreien Flug eines  $\text{SiH}_2$ -Moleküls von der Heizung ( $x = 0$ ,  $T = 1000 \text{ K}$  bzw.  $1443 \text{ K}$ ) zur Effusionsblende ( $x = 0,4 \text{ cm}$ ,  $T = 350 \text{ K}$ ) in Abhängigkeit vom  $\text{SiH}_4$ -Druck  $p$ .

## 4.2 Laserionisierung

Die Ionisierung mit einem Laser beruht auf der Absorption von einem oder mehreren Photonen, bis die Ionisierungsgrenze IP des Moleküls bzw. Atoms überschritten wird. Im Gegensatz zur Elektronenstoß-Ionisierung, bei der typischerweise nur ein Anteil von  $10^{-4}$  der vorhandenen Spezies ionisiert wird, kann bei der Laserionisierung ein Anteil von  $10^{-2}$  erfaßt werden [114]. Außerdem kommt es bei der Elektronenstoß-Ionisierung meist zu einer starken Fragmentierung der Molekularionen, wogegen die Laserionisierung oft ohne Fragmentierung verläuft. Das erleichtert die Interpretation der Massenspektren und Identifizierung der Muttermoleküle. Aus diesem Grund ist die gepulste Laserionisierung in Verbindung mit der TOF-MS in vielen Fällen die bevorzugte Methode [115,116]. Einige Schemata für die Laserionisierung sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

In Abbildung 4.5a ist die Ionisierung mit Synchrotronstrahlung bzw. (V)UV-Strahlung mit einem Photon dargestellt. Diese Art der nichtresonanten Ionisierung ist wenig selektiv. Abbildung 4.5b zeigt eine typische nichtresonante 2-Photonenionisierung. Bei diesem Zweiphotonen-Prozeß hängt das Signal quadratisch von der eingestrahnten Intensität des Laserstrahles ab. Bei nichtresonanter  $n$ -Photonenionisierung gilt für die Ionisationsrate  $W$  [117]:

$$W = \sigma_n \cdot I^n \quad (4.12)$$

mit  $\sigma_n$  –  $n$ -Photonenionisationsquerschnitt,  $I$  – Laserintensität ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ).

In Abbildung 4.5c und Abbildung 4.5d ist resonante Photoionisierung mit 2 oder 3 Photonen dargestellt. Bei REMPI[1+1] hebt das erste Photon das Molekül oder das Atom in einen elektronisch angeregten Zustand an. Danach absorbiert die angeregte Spezies ein



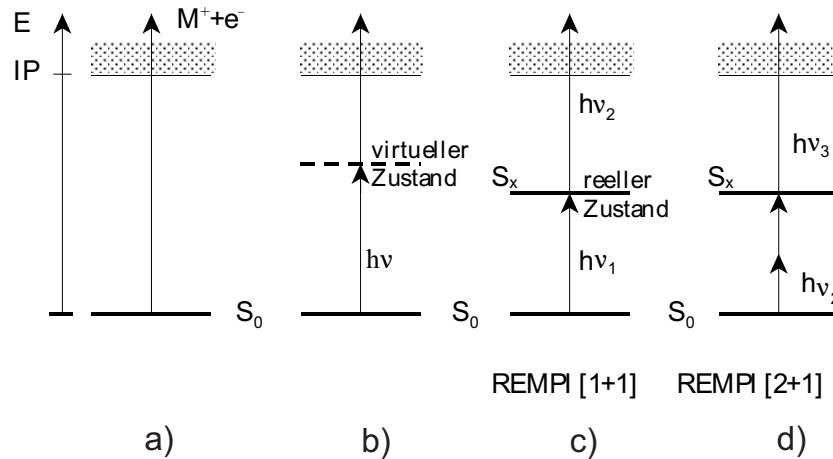


Abbildung 4.5: Ausgewählte Ionisierungs-Schemata für 1-, 2- und mehr-Photonenionisierung. **a)** nichtresonante 1-Photonen-, **b)** nichtresonante 2-Photonen-, **c)** resonante  $[1+1]$ - und **d)** resonante  $[2+1]$ -Photonenionisierung.

zweites Photon und wird ionisiert. Bei REMPI  $[2+1]$  werden 2 Photonen absorbiert, um den realen Zwischenzustand resonant anzuregen.

Durch resonante Anregung erreicht man eine gezielte Detektion einzelner Spezies aus einer Mischung mit vielen anderen Teilchen. Mit REMPI-TOF-MS können die Teilchen mit hoher Empfindlichkeit sowohl über ihr Massenspektrum (TOF-MS) als auch über ihr Absorptionsspektrum eindeutig identifiziert werden. REMPI-TOF-MS besitzt eine sehr hohe Nachweiseffizienz, da man mit einem elektrischen Feld jedes Ion extrahieren und nachweisen kann. Die angeregten Moleküle müssen im Unterschied zur laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) nicht fluoreszieren und es ergeben sich kaum Schwierigkeiten mit Streulicht.

Die Bedingung für eine resonante Anregung der Spezies erfordert genaue spektroskopische Kenntnisse des Moleküls bzw. Atoms. Die Energiedifferenz zwischen dem elektronisch angeregten Zustand und dem Grundzustand muß genau bekannt sein. Aus diesem Grund ist der Nachweis mit REMPI zur Zeit noch begrenzt auf relativ einfache, spektroskopisch gut untersuchte Moleküle oder Radikale (z. B. NO, H<sub>2</sub>S, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, OClO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CF<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) [20, 24, 118].

### 4.3 Flugzeitmassenspektrometrie

Das Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) dient zur Detektion und Identifizierung der im Molekülstrahl photoionisierten Teilchen. Bei der Massenspektrometrie ist die Masse ( $m/e$ ) von einem oder mehreren Ionen die einzige Information über die ionisierte Substanz (Muttermolekül) die man zunächst erhält. Die Zuordnung der Ionen zu den Muttermolekülen ist häufig schwierig.

### 4.3.1 Funktionsweise

Häufig genutzte Methoden der Massenspektrometrie nutzen die Massentrennung der Ionen durch Magnetfelder, Quadrupolfelder oder Flugzeiten im feldfreien Raum [119]. Die Flugzeitmassenspektrometrie (TOF-MS) setzt eine gepulste Ionenquelle mit Elektronenstoß- oder Laserionisierung voraus. Das in dieser Arbeit verwendete Flugzeitmassenspektrometer besteht aus folgenden Elementen:

1. Ionenquelle (Ionisierung mittels gepulstem Laserstrahl)
2. Ionen-Beschleunigungsstrecke
3. Driftbereich der Ionen (808 mm) mit zweistufigem Ionenreflektor
4. Detektor (MCP)

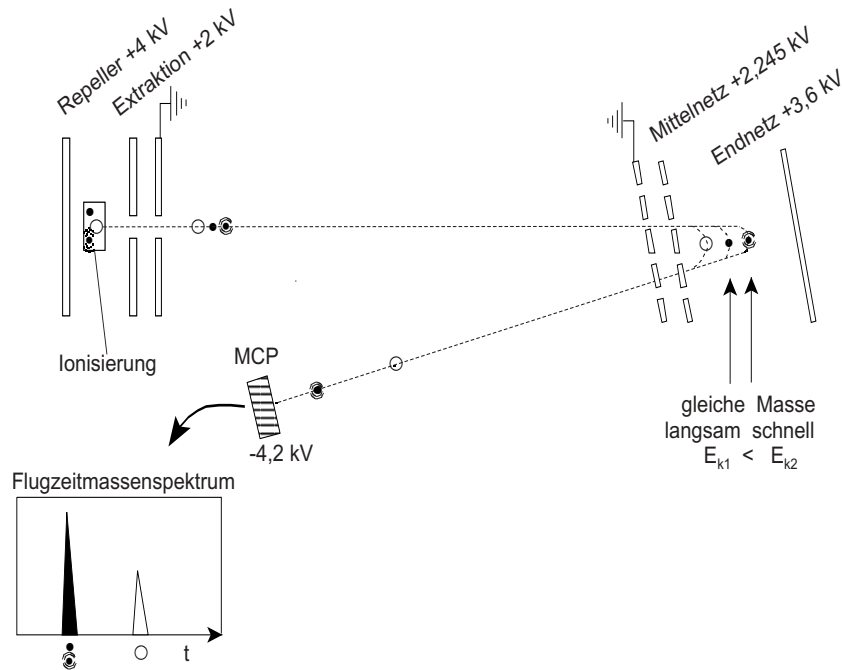


Abbildung 4.6: Vereinfachtes Schema des Reflektron-Flugzeitmassenspektrometers mit Flugbahnen für verschiedene Massen (offener Kreis und Punkte) und gleiche Massen (Punkte mit und ohne Markierung) mit verschiedenen kinetischen Energien.

Der zweistufige Ionenreflektor erlaubt es, Flugzeitunterschiede von Ionen gleicher Masse, die aufgrund unterschiedlicher Startenergien entstanden sind, zu kompensieren. Zusätzlich besitzt das Reflektron die Möglichkeit der räumlichen Fokussierung. Damit ist es möglich, Flugzeitunterschiede die aus unterschiedlichen Startpositionen der Ionen im Ionisierungsvolumen resultieren, zu kompensieren [18].

Die Ionen werden in dieser Apparatur durch Laserionisierung (Abschnitt 4.2) zwischen der Abstoßelektrode (Repeller) und der Blende des Ionenextraktionsmoduls (Extraktion) erzeugt (Abbildung 4.6). Sie durchlaufen anschließend die Beschleunigungsstrecke und erreichen danach die 808 mm lange Driftstrecke im feldfreien Raum. Nach dem Durchlaufen der Driftstrecke werden sie im Reflektor abgebremst und unter einem Winkel von  $6^\circ$  reflektiert. Dazu dienen zwei Elektrodengitter (Mittelnetz und Endnetz). Ionen mit unterschiedlicher Masse werden aufgrund ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeit im Flugrohr getrennt. Durch Anpassung der Felder mittels Variation der Elektrodenspannungen ist es möglich, daß auch Ionen gleicher Masse und verschiedener Anfangsenergie nach dem Durchlaufen des Reflektrons gleichzeitig den Detektor (MCP) erreichen. Dabei dringen die schnellen (energiereichen) Ionen tiefer in den Ionenreflektor ein als die langsamen Ionen gleicher Masse. Die Ionenwolke wird ausgedehnt und die Verweilzeit der Ionen gleicher Masse im Ionenreflektor gleicht die vorhandenen Flugzeitunterschiede aus. Die langsamen Ionen verlassen das Reflektron in kürzerer Zeit als die schnelleren Ionen, weil sie kürzere Strecken im Reflektor zurücklegen. Beim Durchlaufen der Beschleunigungsstrecke mit der Beschleunigungsspannung  $U$  erhalten die Ionen mit der Ladung  $e$  die kinetische Energie  $E$  gemäß:

$$E = e \cdot U = \frac{mv^2}{2} \quad (4.13)$$

$$v = \frac{s}{t} \quad (4.14)$$

$$t = s \cdot \sqrt{\frac{m}{2eU}} \quad (4.15)$$

Damit ist bei konstanter Spannung  $U$  und Driftstrecke  $s$  die Flugzeit  $t$  der Ionen der Wurzel der Masse  $m$  proportional:  $t \sim \sqrt{m}$ .

Die Detektionsempfindlichkeit des Flugzeitmassenspektrometers wird durch die Geometrie der Ionenoptik und der einzelnen Elektrodenspannungen bestimmt. Die Transmission der Ionen durch die Driftstrecke und das Reflektron des TOF-MS beträgt ca. 50 % [120]. Die Effizienz des MCP beträgt ebenfalls etwa 50 % [121].

### 4.3.2 Massenauflösung

Die Massenauflösung eines Massenspektrometers ist definiert als  $m/\Delta m$  und ist theoretisch halb so groß wie die Zeitauflösung im Flugzeitmassenspektrum:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{1}{2} \cdot \frac{t}{\Delta t} \quad (4.16)$$

Sie wird in der Praxis durch folgende Parameter beeinflusst:

- Geschwindigkeit der zu ionisierenden Teilchen im Molekülstrahl,

- Laserpulsdauer (zeitliche Verteilung der Ionisierungsprozesse),
- Ionisierungsvolumen (räumliche Verteilung der Ionisierungsprozesse),
- Schnelligkeit der Signalaufnahme (Zeitauflösung).

Einige dieser Parameter kann man durch gezielte Auswahl der experimentellen Bedingungen oder durch entsprechend spezifizierte Geräte deutlich beeinflussen. Der benutzte Excimer-Laser mit einer Pulsdauer von 23 ns (ArF) bzw. 34 ns (KrF) hat einen großen Einfluß auf die Massenauflösung.

Da die Masse quadratisch von der Flugzeit abhängt (Gleichung 4.15), kann man das TOF-MS mit 3 bekannten Massen experimentell kalibrieren. Dazu werden die Flugzeiten mit einer quadratischen Gleichung angepaßt:

$$m = at^2 + bt + c \quad (4.17)$$

Die damit experimentell ermittelten Parameter  $a$ ,  $b$ , und  $c$  sind mit ihren ebenfalls experimentell ermittelten Fehlern in Tabelle 4.2 dargestellt.

Parameter	Wert
$a$ [a.m.u./ $\mu\text{s}^2$ ]	$0,406 \pm 0,001$
$b$ [a.m.u./ $\mu\text{s}$ ]	$0,017 \pm 0,01$
$c$ [a.m.u.]	$0,023 \pm 0,01$
$\Delta t$ [ $\mu\text{s}$ ]	$\pm 0,01$

Tabelle 4.2: Die experimentell ermittelten Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  zur Berechnung der Masse  $m$  aus der Flugzeit  $t$  im Massenspektrometer und ihre Fehlergrenzen (Gleichung 4.17).

Nach dem Differenzieren von Gleichung 4.17 erhält man den absoluten Fehler bei der jeweiligen Masse.

$$\Delta m = \left( \frac{\partial m}{\partial a} \right) \Delta a + \left( \frac{\partial m}{\partial b} \right) \Delta b + \left( \frac{\partial m}{\partial c} \right) \Delta c + \left( \frac{\partial m}{\partial t} \right) \Delta t \quad (4.18)$$

Dem Ion der Masse  $m/e = 28$  entspricht eine Flugzeit von  $8,3 \mu\text{s}$ . Nach dem Einsetzen der Werte aus Tabelle 4.2 in Gleichung 4.18 ergibt sich ein Fehler bei der Masse  $m/e = 28$  von  $\Delta m = 0,23$  atomare Masseneinheiten (a.m.u.). Daraus resultiert für die Masse  $m/e = 28$  eine Massenauflösung von  $28/0,23 = 122$ .

### 4.3.3 Signalüberlagerung

Beim Ionisieren fragmentieren die Substanzen häufig, so daß man die erhaltenen Ionsignale den entsprechenden Molekülfragmenten zuordnen muß. Solange nur mit einer Substanz gearbeitet wird, ist die Zuordnung der Fragmente zum Muttermolekül einfach. Werden mehrere Substanzen ionisiert, ist die Zuordnung der entstandenen Fragmente zu dem

jeweiligen Muttermolekül nicht mehr eindeutig. Zusätzlich ist das Fragmentierungsmuster der untersuchten Substanz im Fall der Laserionisierung von der Laserenergiedichte abhängig. Im allgemeinen erhält man bei hohen Energiedichten Fragmente mit kleineren Ionenmassen.

Bei der qualitativen und quantitativen Interpretation der Massenspektren muß man folgende Punkte beachten:

- die Überlagerung der Signale von verschiedenen Substanzen auf derselben Masse (CO, N<sub>2</sub> und Si besitzen z. B. alle die Masse  $m/e = 28$ ),
- die Isotopenverteilung der Elemente bei den untersuchten Substanzen (Tabelle 4.3),
- das Fragmentierungsmuster jeder Substanz bei gegebener Ionisierungswellenlänge (Abbildung 4.7),
- Mehrfachionisierung, wodurch ein zweifach ionisiertes Ion im Massenspektrum bei seiner halben Masse erscheint.

In dieser Arbeit ist die Isotopenverteilung von Si von Bedeutung, während die von Wasserstoff vernachlässigbar ist (natürliche Häufigkeit von <sup>1</sup>H ist 99,99 %; Deuterium spielt somit keine Rolle).

Tabelle 4.3: *Natürliche Isotopenhäufigkeit für Si-Atome in % gemäß [122] und berechnete Isotopenverteilung in % für Si<sub>2</sub>-Moleküle.*

Spezies	<sup>28</sup> Si	<sup>29</sup> Si	<sup>30</sup> Si	<sup>28</sup> Si <sup>28</sup> Si	<sup>28</sup> Si <sup>29</sup> Si	<sup>28</sup> Si <sup>30</sup> Si	<sup>29</sup> Si <sup>30</sup> Si	<sup>29</sup> Si <sup>29</sup> Si	<sup>30</sup> Si <sup>30</sup> Si
%	92,2	4,7	3,1	85	8,7	5,7	0,3	0,2	0,1

Tabelle 4.4: *Zuordnung der Ionenmassen  $m/e = 28$  bis 31 bzw. 56 bis 59 zu Spezies Si<sub>x</sub>H<sub>y</sub> für verschiedene Si-Isotope und <sup>1</sup>H.*

Massen	Beteiligte Ionen
28	<sup>28</sup> Si <sup>+</sup>
29	<sup>29</sup> Si <sup>+</sup> ; <sup>28</sup> SiH <sup>+</sup>
30	<sup>30</sup> Si <sup>+</sup> ; <sup>29</sup> SiH <sup>+</sup> ; <sup>28</sup> SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
31	<sup>30</sup> SiH <sup>+</sup> ; <sup>29</sup> SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ; <sup>28</sup> SiH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
56	<sup>28</sup> Si <sup>28</sup> Si <sup>+</sup>
57	<sup>28</sup> Si <sup>29</sup> Si <sup>+</sup> ; <sup>28</sup> Si <sup>28</sup> SiH <sup>+</sup>
58	<sup>28</sup> Si <sup>30</sup> Si <sup>+</sup> ; <sup>29</sup> Si <sup>29</sup> Si <sup>+</sup> ; <sup>28</sup> Si <sup>29</sup> SiH <sup>+</sup> ; <sup>28</sup> Si <sup>28</sup> SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
59	<sup>29</sup> Si <sup>30</sup> Si <sup>+</sup> ; <sup>29</sup> Si <sup>29</sup> SiH <sup>+</sup> ; <sup>28</sup> Si <sup>30</sup> SiH <sup>+</sup> ; <sup>28</sup> Si <sup>29</sup> SiH <sub>2</sub> <sup>+</sup> ; <sup>28</sup> Si <sup>28</sup> SiH <sub>3</sub> <sup>+</sup>

Abbildung 4.7 zeigt das Fragmentierungsmuster von Silan, das mit einem ArF-Laser ionisiert worden ist. Die Massen  $m/e = 28, 29, 30$  und  $31$  bilden ein Untergrundsignal, wenn Silan als Edukt während der CVD-Prozesse verwendet wird.

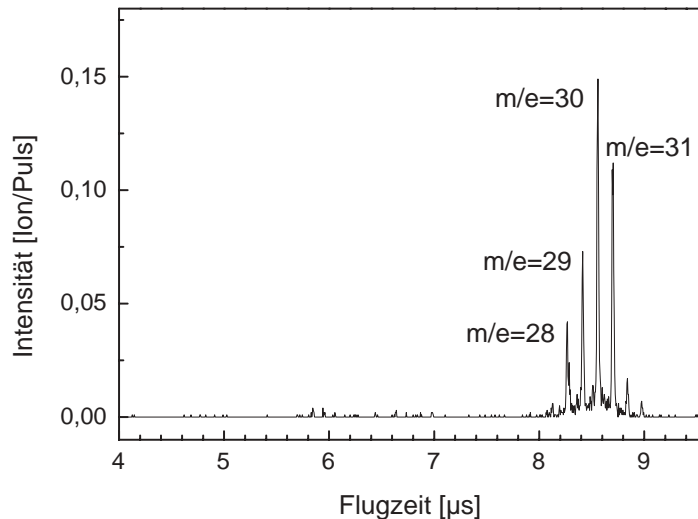


Abbildung 4.7: *Flugzeitmassenspektrum von Silan bei ArF-Laserionisierung (vgl. auch Tabelle 4.3).*

Bei einer Kombination von Silicium- und Wasserstoffatomen ( $\text{Si}_x\text{H}_y$ ;  $x = 1, 2$ ;  $y = 0, 1, 2, 3$ ) unter Berücksichtigung der Si-Isotope überlagern sich theoretisch die in Tabelle 4.4 aufgelisteten Ionen.

## 4.4 Zwischenbilanz

Im folgenden Abschnitt werden Vorteile und Grenzen der *in situ* - Gasanalyse mittels effusivem Molekülstrahl und REMPI-TOF-MS kurz aufgezeigt:

- + Die bei der Schichtbildung in der Gasphase ablaufenden Prozesse können *in situ* beobachtet werden.
- + Im effusiven Molekülstrahl treten keine Stöße und Reaktionen zwischen den einzelnen Spezies auf. Damit ist auch der Nachweis metastabiler Spezies, z.B. Radikale, möglich.
- Der stoßfreie Teilchenstrom durch eine Effusionsblende ist klein gegenüber einem Überschallstrahl.
- Das TOF-MS erfährt nur einen kleinen Raumwinkel des effusiven Molekülstrahles.
- + Mit jedem Laserpuls kann ein vollständiges Massenspektrum detektiert werden.

- + Eine selektive, häufig ohne Fragmentierung stattfindende Ionisierung ist erreichbar.
- Die häufig auftretende Zwei- bzw. Mehrphotonenabsorption führt zu einer nichtlinearen Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Laserleistung.
- Das Fragmentierungsmuster der molekularen Spezies kann sich mit der Laserleistung ändern.
- Quantitative Aussagen zur Konzentration von neutralen Spezies setzen eine Bestimmung der Ionenausbeute (Kalibrierung) unter den angewendeten experimentellen Bedingungen voraus.
- + Durch das zweistufige Ionenreflektrom ist ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis und eine hohe Massenauflösung realisierbar.
- + Eine Unterscheidung von Spezies gleicher Masse mittels zweidimensionaler Massenspektrometrie mit durchstimmbarem Laser ist möglich (REMPI-TOF-MS).
- Eine detaillierte Kenntnis der spektroskopischen Daten der untersuchten Spezies im Grund- und im angeregten Zustand ist notwendig (REMPI-TOF-MS).
- Hohe Temperaturen (vergleiche Abschnitt 3.1.2) führen zu einer breiten Verteilung der Spezies auf viele Rotations- und Schwingungszustände, d. h. zustandselektive Anregung erfaßt nur wenige Spezies (REMPI-TOF-MS).
- + Es sind bereits bis 25% der vorhandenen Population einer molekularen Spezies bei resonanter Zwei-Photonen-Ionisierung nachgewiesen worden [118].
- + Die kleinste, bisher mit REMPI-TOF-MS nachgewiesene Teilchenzahl beträgt  $10^4$  Teilchen/cm<sup>3</sup> im Unterschied zur LIF mit  $10^8$  Teilchen/cm<sup>3</sup> [114].
- + Die Spezies können selektiv bis in den Bereich von einigen ppt nachgewiesen werden [118, 123] (REMPI-TOF-MS).

# Kapitel 5

## Abscheidung mit Silicium-Glühstab im Vakuum

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zu PVD-Prozessen beschrieben. Hierzu wurde ein Si-Stab in der Prozeßkammer montiert und elektrisch geheizt (Abbildung 3.4 im Kapitel 3.1.2). Die mit einem Pyrometer gemessene Temperatur des Si-Stabes konnte über die elektrische Leistung von 1073 K bis 1543 K reguliert werden. Die von der Si-Oberfläche verdampften (metastabilen) Spezies wurden mittels effusivem Molekülstrahl stoßfrei in die Analysenkammer überführt und mittels Flugzeit-Massenspektrometrie mit nichtresonanter bzw. resonanter Laserionisierung nachgewiesen. Der Basis- und Prozeßdruck in der Prozeßkammer betrug  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar, in der differentiellen Pumpstufe  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar und in der Analysenkammer  $2,2 \cdot 10^{-8}$  mbar. Die Lochblende zwischen Prozeßkammer und differentieller Pumpstufe hatte einen Durchmesser von 1 mm.

In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels werden die mit dem heißen Si-Stab erhaltenen Massenspektren dargestellt und diskutiert. Die Einflüsse der Ionisierungslaser (ArF mit 193 nm und KrF mit 248 nm) und der Si-Stabtemperatur (1073 bis 1543 K) auf das erhaltene Massenspektrum werden in den Abschnitten 5.1 und 5.2 aufgezeigt. Es folgt dann der Nachweis von Si-Atomen und Si<sub>2</sub>-Molekülen mittels resonanter Ionisierung (REMPI) (Abschnitte 5.3 und 5.4). Abschnitt 5.5 beschreibt die Strukturen, die sich auf der Si-Staboberfläche bilden. Abschließend werden die erhaltenen Ergebnisse im Abschnitt 5.6 diskutiert.

### 5.1 Massenspektrometrie mit ArF-Laser

Es wurde zur Ionisierung der verdampften Spezies ein ArF-Laser gewählt. Für ein Massenspektrum wurden die Ionensignale jeweils über 2000 Laserpulse bei einer Folgefrequenz von 30 Hz aufsummiert (siehe Tabelle 5.1). Nach Unterbrechung des Heizstromes (der Si-Stab glüht nicht mehr), wurde das entsprechende Untergrund-Massenspektrum aufge-



nommen. Unter Berücksichtigung der Untergrundsignale erscheinen folgende Massen in den Massenspektren:  $m/e = 28, 29, 30$  und  $m/e = 56, 57, 58$  (Abbildung 5.1). In erster Be-

Parameter	Wert
Si-Stabtemperatur	1073 K bis 1543 K
Druck in der Prozeßkammer	$2 \cdot 10^{-5}$ mbar
Durchmesser der Effusionsblende	1 mm
Pulsfolgefrequenz	30 Hz
Pulszahl/Massenspektrum	2000
Fluenz in Ionenquelle	$12,5 \text{ mJ/cm}^2$

Tabelle 5.1: *Experimentelle Bedingungen für die Aufnahme von Massenspektren mit ArF-Laserionisierung.*

trachtung könnten die Massen  $m/e = 28, 29, 30$  den Siliciumisotopen zugeordnet werden und entsprechend die Massen  $m/e = 56, 57, 58$  dem  $\text{Si}_2$ -Molekül (siehe Tabelle 4.3). Für die eindeutige Zuordnung der Ionen zu den entsprechenden neutralen Spezies sind weitere Untersuchungen notwendig, die nachfolgend beschrieben werden. Aus diesem Grund

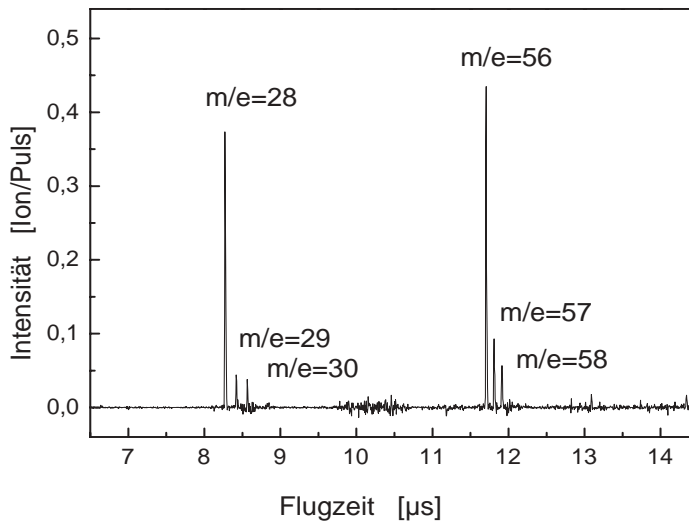


Abbildung 5.1: *Flugzeitmassenspektrum mit ArF-Laserionisierung aufgenommen bei einer Si-Stabtemperatur von  $T = 1495 \text{ K}$ .*

wurde im nächsten Experiment die Temperaturabhängigkeit der beiden stärksten Ionsignale bei der Masse  $m/e = 28$  und  $m/e = 56$  näher betrachtet. Es wurden Massenspektren bei verschiedenen Si-Stabtemperaturen aufgenommen und jeweils die Ionenausbeute (integrierte Ionenintensität) der Ionenmassen  $m/e = 28$  und  $m/e = 56$  gegen die Stabtemperatur aufgetragen (Abbildung 5.2). Bis ca. 1400 K beobachtet man im Massenspektrum kein Signal. Erst bei höheren Temperaturen wird ein Anstieg der beiden Ionsignale bei der Masse  $m/e = 28$  und  $m/e = 56$  registriert.

Im Temperaturbereich 1425 K bis 1455 K ist der Anstieg der  $m/e = 28$ -Ionenausbeute doppelt so hoch als der  $m/e = 56$ -Ionenausbeute. Ab 1480 K gleicht sich der Signalverlauf der

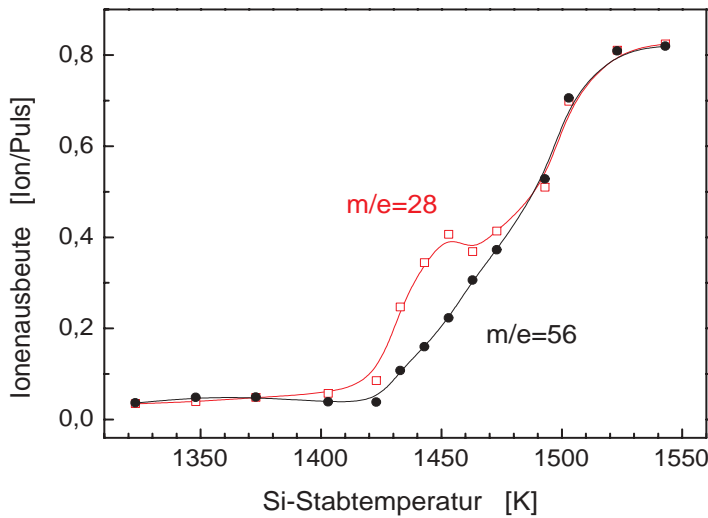


Abbildung 5.2: Abhängigkeit der integrierten Ionenausbeuten für  $m/e = 28$  und  $m/e = 56$  von der Si-Stabtemperatur bei ArF-Laserionisierung.

Masse  $m/e = 28$  dem von Masse  $m/e = 56$  an. Letztendlich erreichen die beiden Ionsignale bei 1550 K ein Plateau. Es sind weitere Untersuchungen, z.B. ein Nachweis mit REMPI, erforderlich, um festzustellen ob es sich bei den Massen  $m/e = 28$  und  $m/e = 56$  um aus der Siliciumstaboberfläche verdampfte Si-Atome bzw.  $\text{Si}_2$ -Moleküle oder aber um andere Verbindungen mit denselben Massen handelt. Zunächst wird zum Vergleich der Einfluß des KrF-Lasers auf das Massenspektrum gezeigt.

## 5.2 Massenspektrometrie mit KrF-Laser

Entsprechende Experimente, wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, wurden mit einem KrF-Laser (248 nm, 5 eV) als Ionisierungslaser durchgeführt (Tabelle 5.2, Abbildung 5.3).

Parameter	Wert
Si-Stabtemperatur	1323 K bis 1543 K
Prozeßkammerdruck	$2 \cdot 10^{-5}$ mbar
Durchmesser der Effusionsblende	1 mm
Pulsfolgefrequenz	30 Hz
Pulszahl/Massenspektrum	5000
Fluenz in Ionenquelle	37,5 mJ/cm <sup>2</sup>

Tabelle 5.2: Experimentelle Bedingungen für Aufnahme von Massenspektren mit KrF-Laserionisierung.

Der Unterschied zum ArF-Laser (193 nm, 6,4 eV) besteht in der kleineren Photonenenergie (248 nm; 5 eV), die Einfluß auf den Ionisierungsvorgang und die Selektivität hat. Vor allem werden kaum Ionen vom Hintergrundgas nachgewiesen und damit erscheint in den

Massenspektren ein geringeres Untergrundsignal. Der KrF-Laser erzeugt ungefähr mit jedem zehnten Laserpuls ein Ion der Masse  $m/e = 28$ , der ArF-Laser dagegen fast bei jedem Puls.

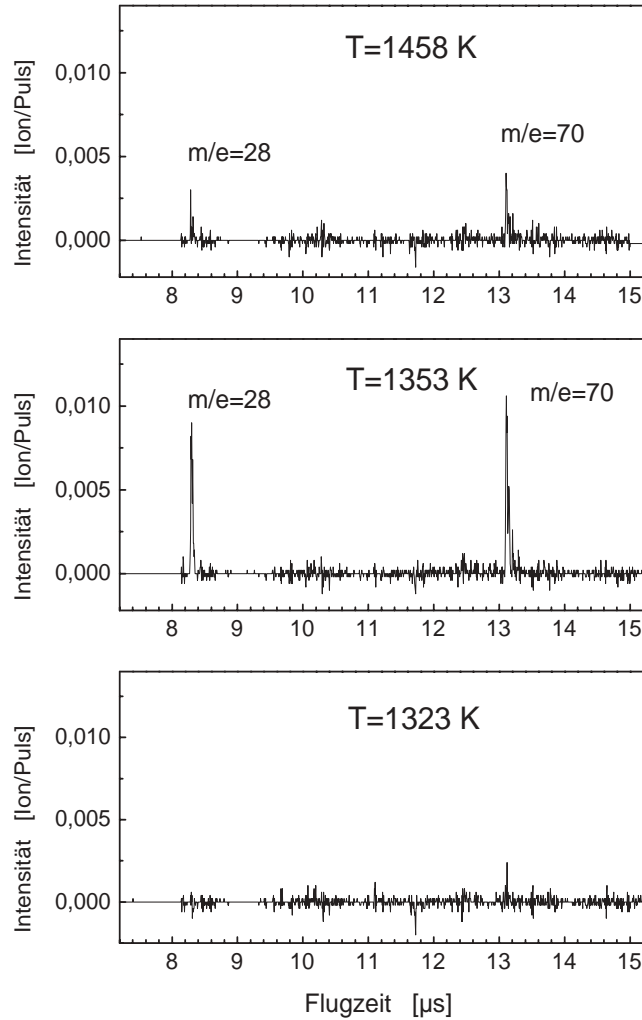


Abbildung 5.3: *Flugzeitmassenspektren aufgenommen bei verschiedenen Si-Stabtemperaturen mit KrF-Laserionisierung.*

Das schwache Untergrundsignal ändert sich nicht mit der Si-Stabtemperatur. In den so erhaltenen Massenspektren (Abbildung 5.3) wird die Ionenmasse  $m/e = 28$  registriert, aber nicht die Masse  $m/e = 56$  (im Gegensatz zur ArF-Laserionisierung). Zusätzlich erscheint die Ionenmasse  $m/e = 70$ , die nicht auf Si-Atome ( $m/e = 28$ ) oder  $\text{Si}_2$ - bzw.  $\text{Si}_3$ -Moleküle ( $m/e = 56$ ,  $m/e = 84$ ) zurückzuführen ist. Die Ionenausbeute der Ionenmasse  $m/e = 70$  ist der von  $m/e = 28$  ähnlich und beide ändern sich deutlich mit der Temperatur des Si-Stabes, was in Abbildung 5.4 dargestellt ist. Somit ist das Ionensignal der Masse  $m/e = 70$  ebenso wie das der Masse  $m/e = 28$  stark von der Temperatur des Si-Stabes abhängig. Ab

1380 K steigen beide Massensignale mit der Stabtemperatur an und bei 1425 K erreichen sie ihre maximale Intensität. Mit weiter steigender Temperatur sinken sie bis 1550 K etwa auf das 10-fache vom anfänglichen Untergrundsignal.

Bei Erniedrigung der Si-Stabtemperatur vom Maximalwert 1543 K bis zu 1300 K (also in umgekehrter Richtung als beim zuvor beschriebenen Experiment) bekommt man für beide Massen eine andere Temperaturabhängigkeit. Die Maxima der Signale  $m/e = 28$  und  $m/e = 70$  sind um ca. 75 K zu tieferen Temperaturen hin verschoben (1425 K bzw. 1350 K, Abbildung 5.5). Außerdem ist bei sinkender Si-Stabtemperatur die maximale Signalintensität der beiden Ionensignale höher als bei steigender Si-Stabtemperatur.

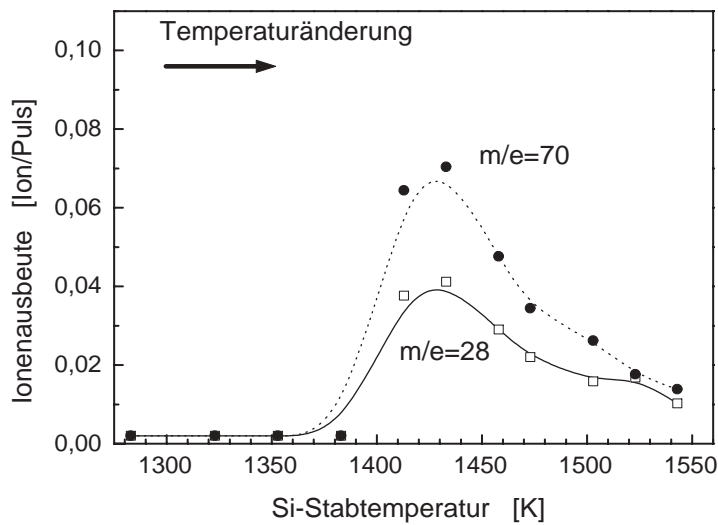


Abbildung 5.4: Integrierte Ionenausbeuten für die Massen  $m/e = 70$  und  $m/e = 28$  bei KrF-Laserionisierung bei Erhöhung der Si-Stabtemperatur.

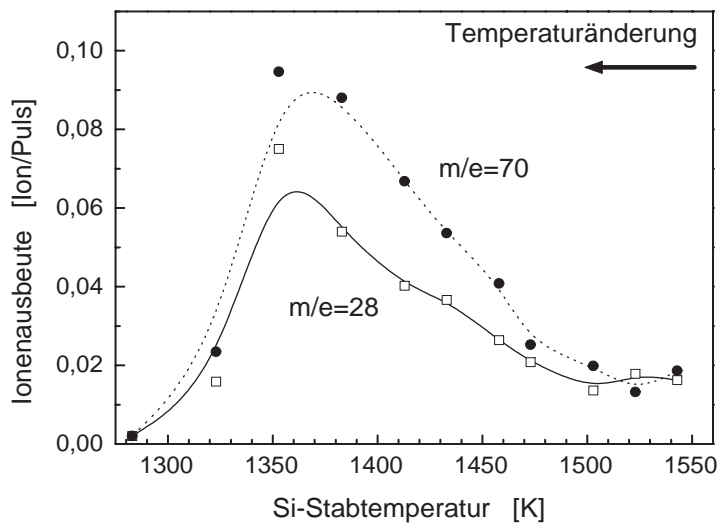


Abbildung 5.5: Integrierte Ionenausbeuten für die Massen  $m/e = 70$  und  $m/e = 28$  bei KrF-Laserionisierung bei Erniedrigung der Si-Stabtemperatur.

### 5.3 Nachweis von Si-Atomen mit REMPI

Den bisherigen Ergebnissen kann man nicht eindeutig entnehmen, ob die Ionenmasse  $m/e = 28$  von  $\text{Si}^+$ -Ionen aus Si-Atomen zuzuordnen ist. Dieselbe Masse  $m/e = 28$  kann auch durch molekulare Stickstoffionen  $\text{N}_2^+$ - oder  $\text{CO}^+$ -Molekülionen erzeugt werden. Der eindeutige Nachweis, daß aus der Si-Stab-Oberfläche Siliciumatome verdampfen, ist mit Resonanz-unterstützter Multi-Photonen-Ionisierung (REMPI) möglich. Gemäß der Literatur [124, 125] wurden elektronische Übergänge des Si-Atoms ausgewählt, die im UV-Bereich liegen (vom  $3p^3P$  Grundzustand auf den elektronisch angeregten  $4s^3P$  Zustand). Die Ionisierungsenergie des Si-Atoms beträgt 8,15 eV [122, 126]. Der erste resonante Absorptionsschritt wurde durch ein Farbstofflaser-Photon realisiert (ca. 5 eV). Der zweite Absorptionsschritt, der zur Ionisierung führt, erfolgte durch ein Excimerlaser-Photon ( $\text{KrF}$ , 5 eV). Damit konnte der Ionisierungsvorgang mit REMPI [1+1] mit ca. 1,85 eV Überschußenergie realisiert werden.

Für die Anregung der Si-Resonanzen werden Wellenlängen im Bereich von 250 nm ( $40\,000\text{ cm}^{-1}$ ) benötigt, die mit dem Farbstoff Coumarin nach der Frequenzverdopplung erzeugt worden sind. Die experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

Tabelle 5.3: *Experimentelle Bedingungen für die Erfassung von Si-Atomen mit REMPI[1+1].*

Parameter	Wert
Prozeßkammerdruck	$2 \cdot 10^{-5}$ mbar
Druck in der differentiellen Pumpstufe	$2 \cdot 10^{-5}$ mbar
Druck in der Analysenkammer	$3,9 \cdot 10^{-8}$ mbar
Si-Stabtemperatur	1540 K
Durchmesser der Effusionsblende	1 mm
Farbstoff für abstimmbaren Laser	Coumarin 500 (498-546 nm)
Pulsenergie nach Frequenzverdoppelung, Schrittweite	0,4 mJ/Puls, 2 pm Schritte
Pumplaser, Wellenlänge, Pulsenergie	Nd:YAG, 355 nm, 100 mJ
Festfrequenzlaser, Pulsenergie, Pulsfolgefrequenz	KrF, 12 mJ, 10 Hz
Laserpulszahl pro Massenspektrum	1000

Der Si-Stab wurde dabei in 4 mm Entfernung zentrisch vor der Lochblende (Durchmesser 1 mm) justiert. Es wurde jeweils über 1000 Laserpulse (mit 10 Hz) pro Wellenlänge aufsummiert, wobei für jede Resonanzlinie 10 bis 15 Wellenlängenschritte notwendig waren. Bei einer Schrittweite von 2 pm waren die durchgestimmten Bereiche pro Resonanzlinie in der Größenordnung von 20 pm bis 30 pm.

Nach den Auswahlregeln existieren für Si-Atome sechs erlaubte Übergänge  $4s^3P \leftarrow 3p^3P$

von den drei Energieniveaus des Grundzustandes in die drei Energieniveaus des elektronisch angeregten Zustandes. Sie befinden sich zwischen 250 nm und 253 nm. Alle sechs Resonanzen wurden mit REMPI erfaßt und sind in Abbildung 5.6 und Tabelle 5.4 dargestellt. Bei jedem Übergang konnte man die entsprechenden Isotope der Massen 28, 29 und 30 nachweisen (Abbildung 5.7). Die Halbwertsbreiten der Linien liegen zwischen 3 pm und 7 pm. Die Position der Resonanzlinien wurde zur Wellenlängeneichung des Farbstofflasers verwendet.

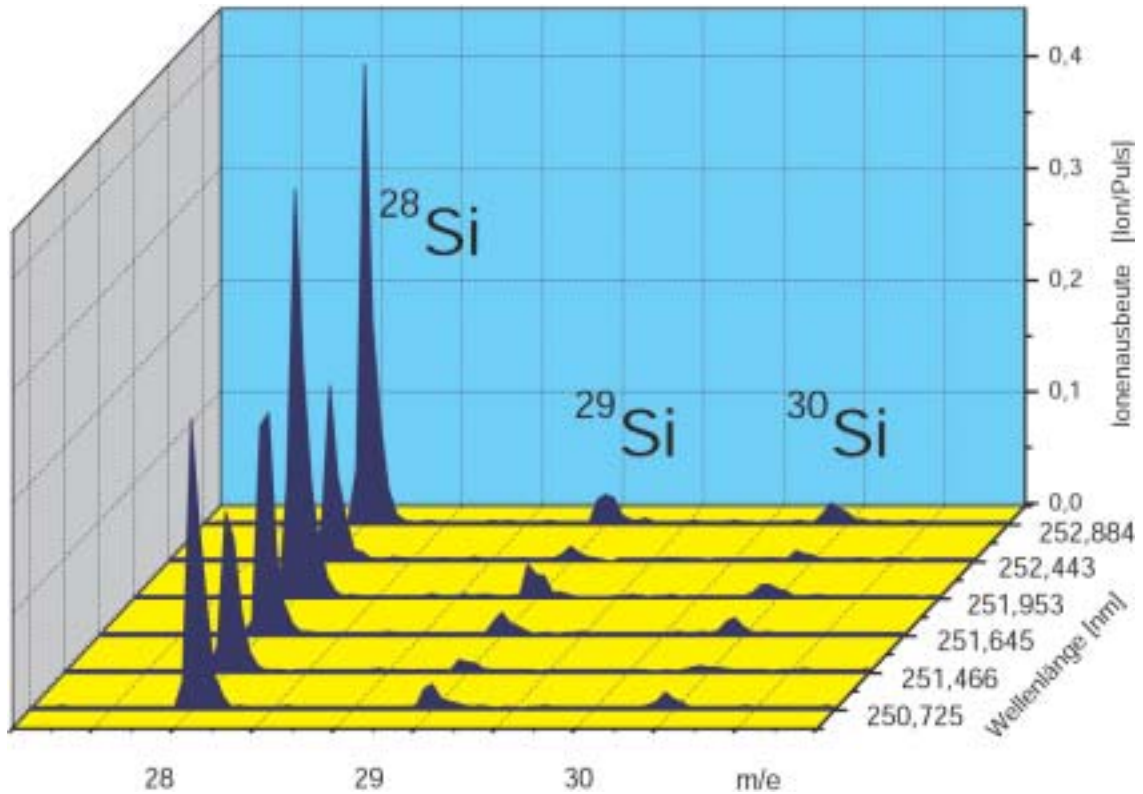


Abbildung 5.6: REMPI-Flugzeitmassenspektren von Silicium-Atomen jeweils spektral integriert über die Silicium-Atomresonanzen.

Tabelle 5.4: Für REMPI genutzte Si-Atomresonanzen.

Elektronischer Übergang [125]	Wellenlänge [nm] [125–127]	Wellenlänge [nm] diese Arbeit	Linienbreite [pm] diese Arbeit
$3p\ ^3P_1 - 4s\ ^3P_2$	250,690	250,725	4,9
$3p\ ^3P_0 - 4s\ ^3P_1$	251,432	251,466	7,0
$3p\ ^3P_2 - 4s\ ^3P_2$	251,611	251,645	5,4
$3p\ ^3P_1 - 4s\ ^3P_1$	251,920	251,953	3,6
$3p\ ^3P_1 - 4s\ ^3P_0$	252,411	252,443	3,9
$3p\ ^3P_2 - 4s\ ^3P_1$	252,851	252,884	3,7

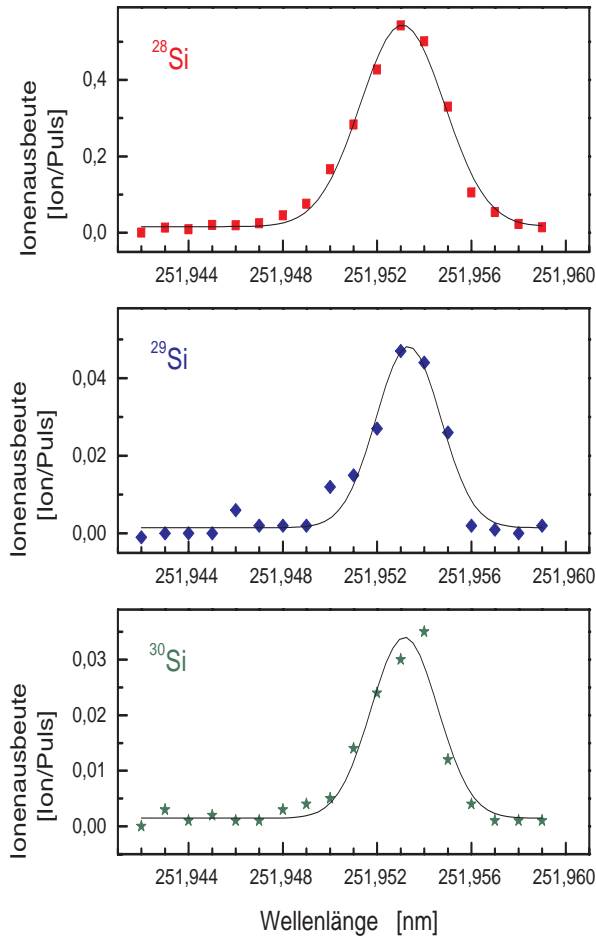


Abbildung 5.7: Integrierte REMPI-Ausbeuten für  $m/e = 28$ ,  $29$  und  $30$  für  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{30}\text{Si}$  aufgetragen gegen die Wellenlänge des Farbstofflasers beim Durchstimmen der Si-Atomresonanz bei 251,953 nm (unkorrigiert) mit Gaußanpassung.

Die experimentell bestimmte Absorptionslinie bei 251,953 nm entspricht der in der Literatur angegebenen Linie bei 251,920 nm. Für die anderen Resonanzmaxima findet man einen äquivalenten Wellenlängenunterschied bezogen auf die Literaturwerte. Somit betrug die Absolutverschiebung der Wellenlänge  $34 \pm 1$  pm ins Langwellige (Tabelle 5.4).

Bei resonanter Photoionisierung mit zwei verschiedenen Laserpulsen ist die korrekte zeitliche Überlagerung der beiden Pulse wesentlich. Die Überlagerung wurde überprüft, indem die Verzögerungszeit der Pulse zueinander variiert wurde. Der KrF-Laserpuls wurde relativ zu dem Farbstofflaserpuls mittels Impulsgenerator zeitlich verschoben, wobei jeweils das Massensignal  $m/e = 28$  gemessen wurde. Das Ergebnis ist in der Tabelle 5.5 zusammengefaßt.

Die maximale Intensität erhält man ohne Verschiebung, d. h. wenn die Pulse zeitlich übereinander liegen. Bei 14 ns bzw. 18 ns Zeitdifferenz zwischen den Pulsspitzen fällt das Ionensignal auf 80% bzw. 40% seiner maximalen Intensität. Die zeitliche Fluktuation des Excimerlasers liegt in der Größenordnung von 1-3 ns und hat bei einer Pulsbreite von

Tabelle 5.5: *Integrierte REMPI-Ausbeute in Abhängigkeit von der zeitlichen Verschiebung des KrF-Laserpulses zum Farbstofflaserpuls.*

Zeitliche Verschiebung [ns]	Ionenzahl bei $m/e = 28$ integriert über 500 Laserpulse	Relative Intensität [%]
0	232	100
14	184	79
18	92	40
25	32	14
32	8	3,5

ca. 34 ns keinen meßbaren Einfluß auf die Signalhöhe. Der Farbstofflaserpuls mit einer Pulsenergie von 0,4 mJ erzeugt ohne den KrF-Laserpuls keine Ionen. Diese Ionen würden zum Untergrundsignal auf der Masse  $m/e = 28$  beitragen. Bei einem zeitlichen Unterschied der beiden Pulse von 32 ns findet keine Überlagerung der Laserpulse mehr statt, so daß das gemessene Ionensignal von 8 Ereignissen bei 500 Laserpulsen wahrscheinlich von der nichtresonanten Ionisierung der Si-Atome mit dem KrF-Laser (12 mJ Pulsenergie) herrührt (das entspricht 3,5 % des maximalen Signales).

## 5.4 Nachweis von Si<sub>2</sub>-Molekülen mit REMPI

Die Intensität der mittels ArF-Laserionisierung registrierten Ionenmasse  $m/e = 56$  entspricht ungefähr der Intensität der Masse  $m/e = 28$ . Nach der Literatur [128–130] ist der Gleichgewichtspartialdruck von Si<sub>2</sub> in dem betrachteten Temperaturbereich von 1200–1700 K (und damit näherungsweise das Ionensignal) mindestens 100 bis 1000 mal kleiner als der Partialdruck der Si-Atome. Es wird damit im TOF-MS ein viel kleineres Ionensignal für die Si<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionenmasse  $m/e = 56$  im Vergleich zur Si-Ionenmasse  $m/e = 28$  erwartet. Wenn man  $m/e = 28$  Si-Atomen und  $m/e = 56$  Si<sub>2</sub>-Molekülen zuordnet und die Sublimationswärme der beiden Spezies vergleicht (Si: 446,7 kJ/mol bzw. 472 kJ/mol [131, 132] und Si<sub>2</sub>: 587,6 kJ/mol [131]), erscheint das  $m/e = 56$ -Signal ungewöhnlich hoch. Deswegen liegt die Vermutung einer Überlagerung von mehreren Ionen auf der Masse  $m/e = 56$  (z.B. Si<sub>2</sub><sup>+</sup> und SiN<sub>2</sub><sup>+</sup>) nahe. Andererseits können auch die Ionenausbeuten von Si-Atomen und Si<sub>2</sub>-Molekülen sehr unterschiedlich sein. Eine eindeutige Aussage, ob sich hinter der Ionenmasse  $m/e = 56$  das Si<sub>2</sub>-Molekül verbirgt, liefert, wie im Falle von Si-Atomen, die resonante Photoionisierung (REMPI).

Die Ionisierungsenergie vom Si<sub>2</sub>-Molekül beträgt 7,4 eV [124, 132]. Der erste resonante Absorptionsschritt wurde durch ein Photon des Farbstofflasers realisiert (ca. 3,14 eV).



Der zweite Absorptionsschritt, der zur Ionisierung führt, erfolgte durch ein Photon des Excimerlasers (KrF; 5 eV). Damit konnte der Anregungs- und Ionisierungsvorgang mit REMPI[1+1] realisiert werden. Dabei wurde mit einer Schrittweite von 2 pm ein Wellenlängenbereich von max. 50 pm durchgestimmt. Dies erforderte sehr genaue spektroskopische Kenntnisse über die absolute Lage der Absorptionslinien.

Tabelle 5.6: *Experimentelle Bedingungen für die Erfassung von Si<sub>2</sub>-Molekülen mit REMPI[1+1].*

Parameter	Wert
Prozeßkammerdruck	$2 \cdot 10^{-5}$ mbar
Druck der differentiellen Pumpstufe	$1 \cdot 10^{-5}$ mbar
Druck der Analysenkammer	$3,9 \cdot 10^{-8}$ mbar
Si-Stabtemperatur	1520 K
Durchmesser der Effusionsblende	1 mm
Abstimmbarer Laser, Farbstoff	BiBuQ (380-410 nm Bereich)
Pulsenergie, Schrittweite	1,6 mJ, 2 pm Schritte
Pumplaser, Wellenlänge, Pulsenergie	Nd:YAG, 355 nm, 130 mJ
Ionisierungslaser, Pulsenergie, Pulsfolgefrequenz	KrF, 7 mJ, 10 Hz
Laserpulszahl pro Massenspektrum	1000

Für REMPI wurden Rotationslinien des vibratorisch-elektronischen Überganges  $H^3\Sigma_u^-(v' = 5) \leftarrow X^3\Sigma_u^-(v'' = 0)$  des Si<sub>2</sub>-Moleküls [133, 134] ausgewählt. Die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten für die Rotations-Schwingungs-Übergänge (von  $v'' = 0$  auf  $v' = 5$ ) wurden mit dem Programm MOLSPEK [135, 136] simuliert. Dazu wurden folgende Daten verwendet:

- die Si<sub>2</sub>-Rotationskonstanten im Grund- und im angeregten Zustand (teilweise berechnet aus Daten von [137, 138])
- die Temperatur (als wählbare Variable)
- der Typ des elektronischen Übergangs (Übergangsdipolmoment relativ zur Bindungsachse)
- die Linienbreite des resonanten Lasers (Farbstofflaser)

Mit dem oben genannten Programm wurde die relative Spektrallage und somit die relative Intensität der einzelnen Rotationslinien ermittelt. Der Unterschied bei der Verteilung der Si<sub>2</sub>-Spezies auf einzelne Rotationszustände bei 300 K und 1500 K zeigt sich in einem simulierten Absorptionsspektrum in Abbildung 5.8.

Von dem simulierten Spektrum bei T = 1500 K wurden folgende Linien für die REMPI-Durchstimmung ausgewählt und nachgewiesen:

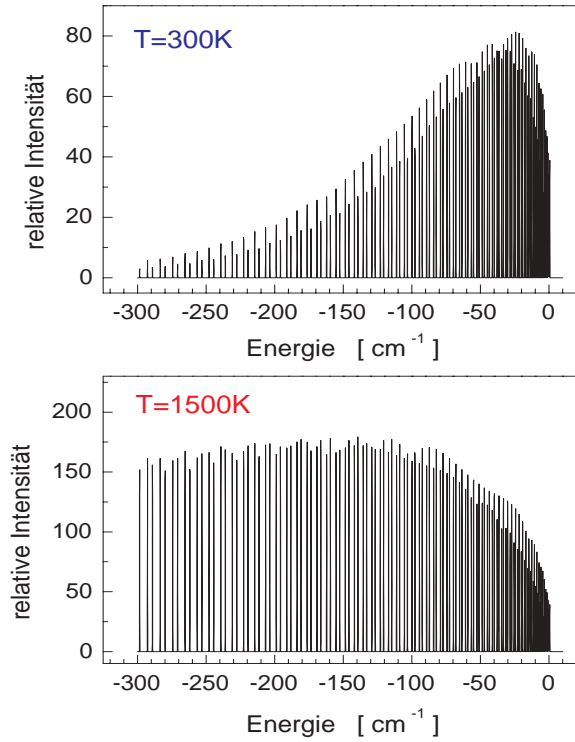


Abbildung 5.8: *Simulation der Rotationsstruktur einer vibronischen Absorptionsbande von  $\text{Si}_2$ -Molekülen bei 300 K und 1500 K [135, 136]. Der Energienullpunkt entspricht dem Bandenursprung. Aufgrund der  $^{28}\text{Si}_2$ -Molekülgeometrie sind nur die ungeraden Linien (Rotationsquantenzahlen  $J$ ) im Spektrum vorhanden [139], was im Simulations-Programm nicht berücksichtigt wurde. Das bedeutet, daß nur jede zweite Linie für die  $^{28}\text{Si}_2$ -Struktur relevant ist. Man kann trotzdem den starken Temperatureinfluß auf die Verteilung der  $\text{Si}_2$ -Moleküle auf die einzelnen Rotationszustände deutlich erkennen.*

- $R(41) = 391,92 \text{ nm},$
- $R(43) = 392,11 \text{ nm},$
- $R(45) = 392,31 \text{ nm}.$

Die zugehörigen experimentellen Bedingungen sind der Tabelle 5.6 zu entnehmen. Diese drei Resonanzen des  $\text{Si}_2$ -Moleküls wurden erfolgreich mit REMPI erfaßt und sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Trotz Mittelung über jeweils 1000 Laserpulse pro Wellenlänge sind die  $\text{Si}_2$ -Ionenintensitäten sehr klein. Das Signal-Rausch-Verhältnis beträgt 2 bis 5.

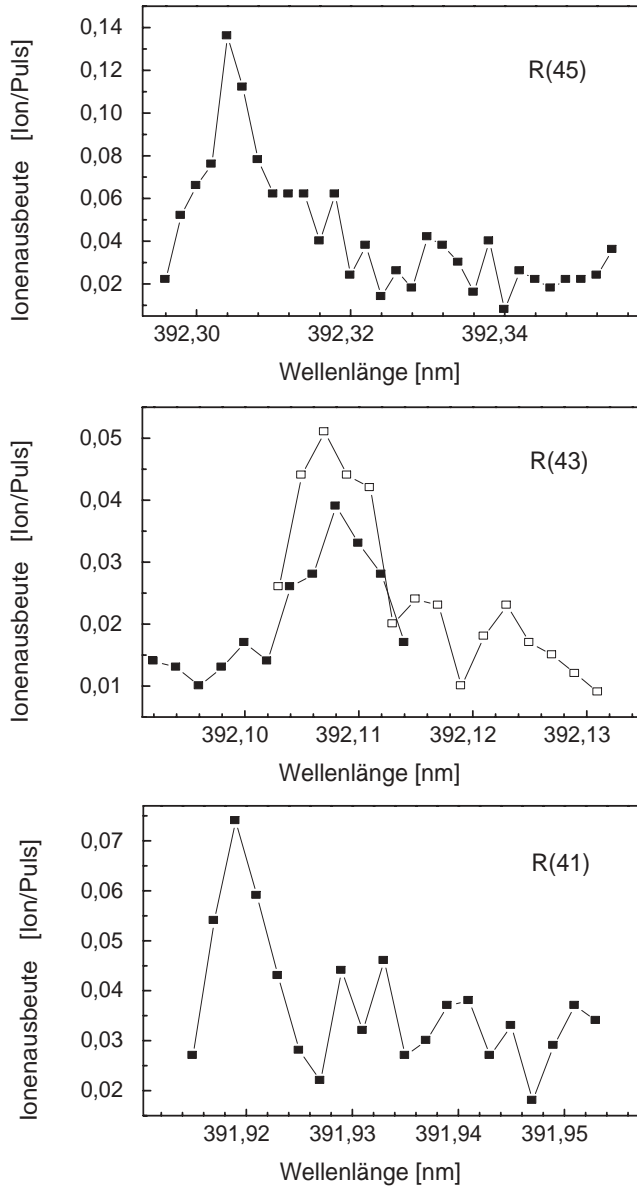


Abbildung 5.9: Integrierte REMPI-Ausbeuten für  $m/e = 56$  aufgetragen gegen die Wellenlänge des Farbstofflasers beim Durchstimmen von drei ausgewählten rovibronischen Übergängen des  $\text{Si}_2$ -Moleküls im vibronischen  $H^3\Sigma_u^-(v' = 5) \leftarrow X^3\Sigma_u^-(v'' = 0)$ -Übergang.

## 5.5 Si-Stab-Oberfläche

Zur Beseitigung des natürlichen Oxids auf der Si-Staboberfläche und sonstiger eventuell vorhandener Verunreinigungen, wie Kohlenstoffspuren wurde der Si-Stab vor jeder Messung im Vakuum ( $10^{-5}$  mbar) für etwa 15 min. auf über 1475 K aufgeheizt.

Innerhalb von einer Stunde Heizung des 29 mg schweren Si-Stabes bei der Temperatur von 1520 K erlitt er einen Massenverlust von ca. 1,7 mg. Die dabei auf dem Substrat

abgeschiedene kristalline Si-Dünnschicht erreichte eine Dicke von ca.  $1,4\,\mu\text{m}$  was einer Abscheiderate von ca.  $0,4\,\text{nm/s}$  entspricht.

Der Si-Stab war in einer Entfernung von 4 mm vor der Effusionsblende positioniert. Die Verringerung seines Querschnittes während der Verdampfung bewirkte eine örtliche Dejustage des Stabes. Nach ca. 3 bis maximal 4 Stunden Prozeß war der Si-Stab in der Mitte durchgebrannt. Besonders bei den REMPI-Langzeitexperimenten war dies ein bedeutender Störfaktor, weil für die Vermessung einer Absorptionslinie eine Meßzeit von 40 min bis 1 Stunde benötigt wurde.

Eine mikroskopische Aufnahme (Abbildung 5.10) der Staboberfläche nach dem Prozeß zeigt die Bildung von Silicium-Whiskern. Sie sind mehrere  $10\,\mu\text{m}$  lang und haben einen Durchmesser von ca.  $2\,\mu\text{m}$ . Eine EDX-Analyse wies auf ihren Köpfen Spuren von Kohlenstoff nach. Der Entstehungsmechanismus der Whisker ist nicht näher untersucht worden. Wie Abbildung 5.10 zeigt, ist die Staboberfläche wellig, was auf unbekannte Oberflächenprozesse während der Heizung hinweist.

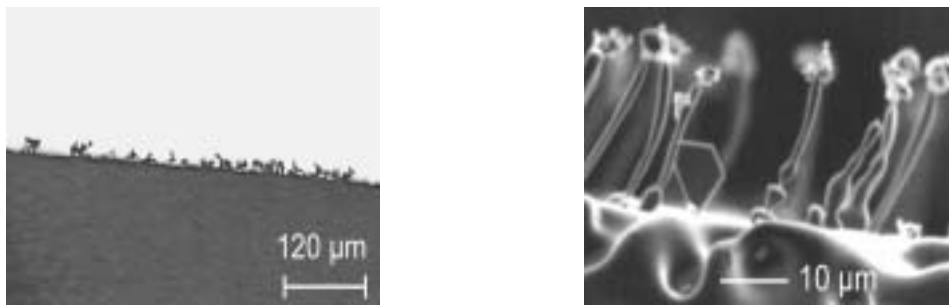


Abbildung 5.10: *Silicium-Whisker auf der Si-Staboberfläche. Aufnahme mit einem Lichtmikroskop (links) und REM-Aufnahme (rechts).*

## 5.6 Diskussion zu den verdampften Spezies

Die Erfassung der vom Si-Stab verdampften Substanzen wurde zunächst durch Ionisieren mit zwei Lasern (ArF und KrF) bei verschiedenen Si-Stabtemperaturen realisiert. Mit dem ArF-Laser wurden zwei Ionenmassen  $m/e = 28$  und  $56$  im Spektrum registriert. Das mit dem KrF-Laser aufgenommene Massenspektrum beinhaltet auch zwei Ionenmassen: die Masse  $m/e = 28$  und eine neue Masse  $m/e = 70$ , wobei die Ionenmasse  $m/e = 56$  nicht erscheint. Die Zuordnung der Ionen zu den neutralen Spezies ist nicht trivial. Während die Ionenmasse  $m/e = 28$  den Si-Atomen und  $m/e = 56$  den  $\text{Si}_2$ -Molekülen entsprechen könnte, kann die Ionenmasse  $m/e = 70$  nicht einer reinen Si-Spezies zugeordnet werden. Die Gasatmosphäre über dem Si-Stab ist bei beiden Ionisierungslasern gleich. Die Selektivität der beiden Ionisierungs-Laserwellenlängen 193 nm und 248 nm wird durch die unter-

schiedlichen Massenspektren verdeutlicht. Einerseits können, je nach Laser-Wellenlänge, unterschiedliche Spezies ionisiert werden. Andererseits sind unterschiedliche Fragmentierungsmuster derselben Spezies bezüglich der Ionisierungswellenlänge möglich.

### 5.6.1 Si-Verdampfung

Bei einer Si-Stabtemperatur um 1450 K und einem Druck in der Prozeßkammer von  $10^{-5}$  mbar liegt der Partialdruck der Si-Spezies in derselben Größenordnung wie der Partialdruck von den Restgasen Sauerstoff und Stickstoff. Das bedeutet, daß die Si-Staboberfläche von  $1\text{ cm}^2$  ca.  $4 \cdot 10^{14}$  Stöße mit  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  innerhalb von einer Sekunde erfährt. Jedes Si-Atom an der Oberfläche erfährt innerhalb von 3 Sekunden zumindest einen Stoß aus der Gasphase (die Si-Oberfläche enthält ca.  $1,4 \cdot 10^{15}$  Atome/ $\text{cm}^2$ ). Unter diesen Bedingungen kann man nicht von einer reinen Si-Staboberfläche ausgehen, da sie in wenigen Sekunden mit Fremdmolekülen aus der Gasphase ( $10^{-5}$  mbar) modifiziert sein kann. Der molekulare Stickstoff oder der Sauerstoff (vom Restvakuumgas) können an der heißen Si-Staboberfläche reagieren, so daß sich unter der Ionenmasse  $m/e = 70$  die Ionen  $\text{Si}_2\text{N}^+$ ,  $\text{SiN}_3^+$  oder auch andere Ionen verbergen können. Es läßt sich ebenfalls nicht ausschließen, daß unter der Ionenmasse  $m/e = 28$  neben  $\text{Si}^+$ -Ionen auch  $\text{N}_2^+$ - und  $\text{CO}^+$ -Ionen vorliegen. Genauso können bei der Ionenmasse  $m/e = 56$   $\text{Si}_2$ -Molekülonen aber auch andere, nicht näher identifizierte Verbindungen oder Fragment-Ionen derselben Masse wie  $\text{SiN}_2^+$  vorliegen. Unter diesen Bedingungen ist die Identifizierung der verdampften Si-Atome unter der Ionenmasse  $m/e = 28$  nur mit einer resonanz-unterstützten und damit selektiven Photoionisierung (REMPI) möglich.

#### 5.6.1.1 Resonante Ionisierung von Si-Atomen

REMPI stellt eine empfindliche und vor allem selektive Methode für den eindeutigen Nachweis einer Teilchenart in Anwesenheit von anderen Teilchen derselben Masse dar. Die Si-Atome im Grundzustand liegen im Triplettzustand ( $3s^2 3p^2$ ) vor. Bei einer Temperatur des Si-Stabes von 1500 K verteilen sie sich auf die drei Energieniveaus entsprechend der Boltzmann-Verteilung. Alle sechs Resonanzen in der Nähe von  $40\,000\text{ cm}^{-1}$  wurden gefunden (Abbildung 5.6, Abbildung 5.7). Dabei wurden auch die Siliciumisotope  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{30}\text{Si}$  eindeutig nachgewiesen.

In dem hier vorgestellten Experiment wurden qualitativ die Si-Atome mit ihren Isotopen in sehr kleinen Konzentrationen und in Anwesenheit von anderen Spezies derselben Masse nachgewiesen. Die gemessenen Signale wurden nicht auf die jeweilige Pulsenergie des Farbstofflasers normiert. Deswegen unterscheiden sich die Intensitäten der Absorptionslinien von den quantitativen Literaturangaben [126]. Quantitative Aussagen zu den einzelnen Absorptionslinien erfordern einen erheblich höheren experimentellen Aufwand und würden über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen. Die Halbwertsbreite der Reso-

nanzlinien beträgt 3 pm bis 6 pm gegenüber der abgeschätzten Doppler-Verbreiterung von 1 pm. Diese Verbreiterung der Spektrallinien ist wahrscheinlich durch den Sättigungseffekt bei resonanter Anregung verursacht ( $2 \cdot 10^6$  W/cm<sup>2</sup> Farbstofflaserleistung). Die eindeutige, zustandsselektive Identifizierung der in der Prozeßkammer unter Abscheidebedingungen erzeugten Si-Atome (metastabile Spezies) wurde somit erfolgreich durchgeführt.

Nach dem Vergleich der Signalintensitäten der Si-Isotopen untereinander sollte das <sup>28</sup>Si-Signal im Massenspektrum im Vergleich zu <sup>29</sup>Si und <sup>30</sup>Si um den Faktor 2 höher sein. Eine Erklärung dafür kann eine ungeeignete Aussteuerung der REMPI-Signale sein. Der quantitative Meßvorgang mit dem Ionenzähler kann nur im Einzelionenmodus realisiert werden. Bei Doppel- oder Mehrfach-Ionensignalen wird der Meßvorgang dadurch verfälscht, daß immer nur ein Ereignis gezählt wird. Es wurden pro Laserpuls ca. 0,8 <sup>28</sup>Si<sup>+</sup>-Ionen auf der Masse  $m/e = 28$  registriert. Die tatsächliche Zahl der <sup>28</sup>Si<sup>+</sup>-Ionen war aber wahrscheinlich größer.

Die Intensitätsschwankungen der Signale können auch durch mechanische Dejustage des Si-Stabes zustande kommen und sind schwer zu beeinflussen. Nach ca. 1-2 Stunden Heizdauer ändert sich die Position des Stabes gegenüber der Effusionsblende, z. B. durch Änderung des Stabdurchmessers, Verbiegung, lokale Temperaturänderungen usw., was Einfluß auf die Signallintensität hat.

Der zustandselektive Nachweis der Si-Atome in ihrem elektronischen Grundzustand mittels REMPI schließt nicht aus, daß die Signale von  $m/e = 28$  bei ArF-Laserionisierung teilweise von anderen Muttermolekülen herrühren. So ergibt eine Arrhenius-Auftragung des Signals  $m/e = 28$  bei ArF-Laserionisierung gegen die Si-Stabtemperatur keine Gerade. Dies unterstützt die Vermutung, daß es sich hier um eine Signalüberlagerung von Ionen herrührend aus Si-Atomen und aus Si-N-Verbindung handelt.

#### 5.6.1.2 REMPI von Si<sub>2</sub>-Molekülen

Die Voraussetzung für REMPI an Molekülen ist eine genügend hohe Konzentration der Moleküle in dem zum Durchstimmen ausgewählten Rotations-Schwingungs-Zustand. Der *in situ* analysierte PVD-Prozeß zur Si-Abscheidung erfordert hohe Temperaturen (1500 K am Si-Stab), bei denen nur Bruchteile der Gesamtzahl der Si<sub>2</sub>-Moleküle die einzelnen mit REMPI erfaßten Rotationszustände besetzen. Bei der hohen Temperatur verteilen sich die Moleküle auf viele Rotationszustände und sind damit für die resonante, schmalbandige Anregung schwer erreichbar. Für den Nachweis der Si<sub>2</sub>-Moleküle mittels REMPI wurden drei benachbarte Rotationslinien [133] des vibratorisch-elektronischen Überganges  $H^3\Sigma_u^-(v' = 5) \leftarrow X^3\Sigma_u^-(v'' = 0)$  zum Durchstimmen ausgewählt. Das jeweils über 1000 Laserpulse addierte Si<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionensignal ist sehr klein (40-80 Ionen) und durch ein Signal-Rausch-Verhältnis von nur 2 bis 5 gekennzeichnet (Abbildung 5.9). Die Ursache dafür

liegt in der sehr kleinen Konzentration der sich in Resonanz mit der Wellenlänge befindenden  $\text{Si}_2$ -Moleküle. Deswegen ist das schwache  $\text{Si}_2^+$ - Ionensignal bei 1500 K nicht überraschend. Nach groben Abschätzungen befinden sich im Ionisierungsvolumen weniger als 100  $\text{Si}_2$ -Moleküle, die jeweils mit der Wellenlänge in Resonanz sind. Trotz des schwachen  $\text{Si}_2^+$ -Ionensignals bei REMPI wurde bewiesen, daß sich unter der Ionenmasse  $m/e = 56$  die metastabilen  $\text{Si}_2$ -Moleküle befinden. Es bleibt dennoch die Frage, ob das ganze  $m/e = 56$  Ionensignal in Abbildung 5.1 von  $\text{Si}_2$ -Molekülen hervorgerufen wird. Das Signalverhältnis  $\text{Si}^+$  zu  $\text{Si}_2^+$  im Massenspektrum mit ArF-Laserionisierung beträgt ca. 1:1 trotz des erwarteten unterschiedlichen Partialdruckverhältnisses von ca. 100:1 oder sogar 1000:1 [130].

Aus der logarithmischen Auftragung der integrierten Ionenausbeute  $m/e = 56$  in Abbildung 5.2 gegen  $1/T$  (Arrhenius-Darstellung, Abbildung 5.11)) wurde die Aktivierungsenergie für die  $\text{Si}_2$ -Bildung berechnet. Sie beträgt etwa 575 kJ/mol und stimmt mit den in der Literatur [128, 131] für das  $\text{Si}_2$ -Molekül angegebenen Werten von 564,8 kJ/mol [128] und 559,6 kJ/mol [131] sehr gut überein. Dieses Ergebnis unterstützt die Annahme, daß

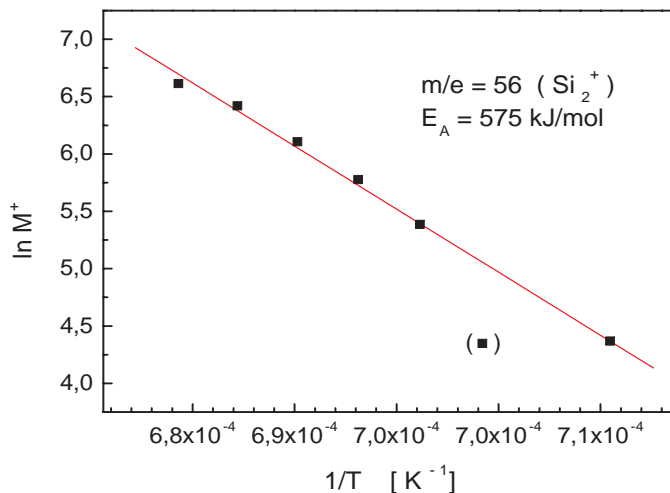


Abbildung 5.11: *Arrheniusdarstellung der integrierten Ionenausbeute  $M^+$  für  $m/e = 56$  gegen die Si-Stabtemperatur (Werte aus Abbildung 5.2).*

die Masse  $m/e = 56$  in Abbildung 5.1 hauptsächlich durch das  $\text{Si}_2$ -Molekül hervorgerufen wird. Der kleine Signalunterschied zwischen  $m/e = 28$  und  $m/e = 56$  könnte auch zusammenhängen mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten (Ionisierungsquerschnitten) der Spezies zugunsten des  $\text{Si}_2$ -Moleküles auf die Wellenlänge des Ionisierungslasers (193 nm, ArF).

### 5.6.2 Si-N-Verbindungen

Die Anwesenheit der Ionenmasse  $m/e = 70$  zeigt, daß in den durchgeführten Experimenten aus der heißen Si-Stab-Oberfläche nicht nur reine Si-Atome und  $\text{Si}_2$ -Moleküle verdampfen, sondern auch andere, bislang nicht identifizierte Si-N-Verbindungen. Die Masse  $m/e = 70$  kann den Ionen  $\text{Si}_2\text{N}^+$  oder  $\text{SiN}_3^+$  entsprechen. Auf der Masse  $m/e = 28$  überlagern sich die Si-Atome mit Fragment-Ionen der Si-N-Verbindung. Diese Überlagerung ist in Abbildung 5.4 zu sehen. Das  $\text{Si}^+$ -Ionensignal der verdampfenden Si-Atome sollte proportional zu seinem Dampfdruck sein, also mit der Si-Stabtemperatur ansteigen. Das Ionensignal  $m/e = 28$  sinkt aber ab einer Temperatur von 1430 K, kann also nicht von den verdampften Si-Atomen stammen. Die selektive Ionisierung mit dem KrF-Laser liefert im Temperaturbereich von 1300 K bis 1460 K Ionen der Masse  $m/e = 28$  und  $m/e = 70$ , die demnach hauptsächlich aus einer Si-N-Verbindung stammen und bei tieferen Temperaturen verdampfen als die Si-Atome aus der reinen Si-Oberfläche.

Bei der ArF-Laserionisierung (Abbildung 5.2) werden zwei Massen beobachtet:  $m/e = 28$  (M28) und  $m/e = 56$  (M56). Die Masse  $m/e = 56$  wird hauptsächlich von  $\text{Si}_2$ -Molekülen hervorgerufen, worauf die Aktivierungsenergie hinweist (Abbildung 5.11). Mit der Annahme, daß das Signal  $m/e = 56$  ausschließlich von  $\text{Si}_2$ -Molekülen stammt, kann man es als Referenz-Signal für das  $m/e = 28$ -Signal verwenden. Nach der Quotientenbildung (M28/M56) erhält man eine Abhängigkeit (Abbildung 5.12) die sehr ähnlich mit dem Signalverlauf von  $m/e = 70$  und  $m/e = 28$  in Abbildung 5.4 ist.

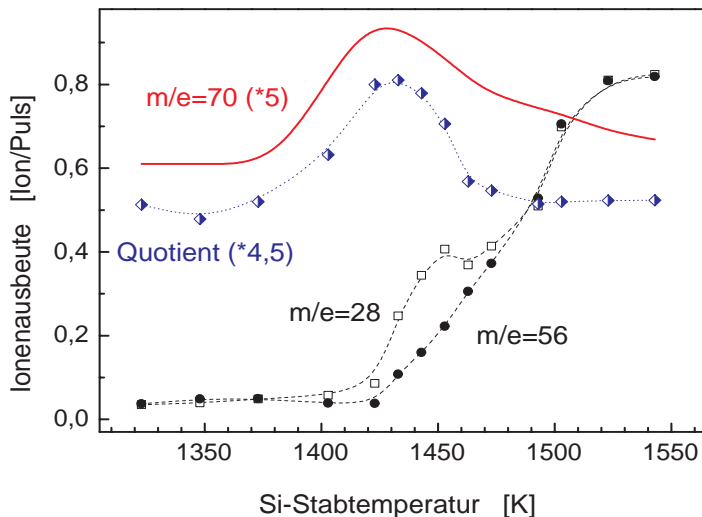


Abbildung 5.12: Vergleich der integrierten Ionenausbeute  $m/e = 70$  mit KrF-Laserionisierung (Daten aus Abbildung 5.4) mit dem Quotienten M28/M56 der integrierten Ionenausbeuten  $m/e = 28$  und  $m/e = 56$  mit ArF-Laserionisierung (Daten aus Abbildung 5.2) als Funktion der ansteigenden Si-Stabtemperatur.

Die Kurve M28/M56 in Abbildung 5.12 zeigt einen schmalen Temperaturbereich von etwa 1375 K bis 1475 K, in dem die Ionenausbeute  $m/e = 28$  eine Überlagerung von Ionen aus



verschiedenen neutralen Gasphasenspezies darstellt. Außer den  $\text{Si}^+$ -Ionen der verdampften Si-Atome liegen vermutlich  $\text{N}_2^+$ - und/oder  $\text{Si}^+$ -Ionen aus der Si-N-Verbindung vor, die bei KrF-Laserionisierung zu den Signalen  $m/e = 28$  und  $m/e = 70$  in Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 führen. Die Annahme, daß beide Signale  $m/e = 28$  und  $m/e = 70$  von demselben Muttermolekül stammen, wird durch ihr konstantes Verhältnis  $M28/M56 = 1,6$  unterstützt (Abbildung 5.13).

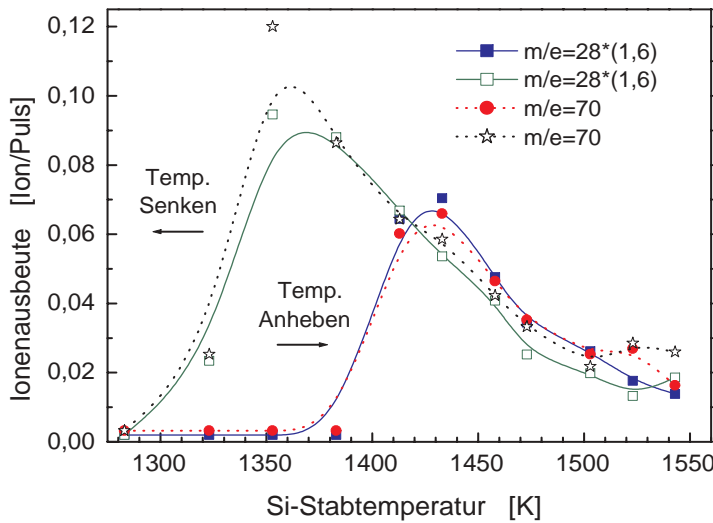


Abbildung 5.13: Vergleich der integrierten Ionenausbeuten für  $m/e = 28$  (mit Faktor 1,6 multipliziert) und  $m/e = 70$  als Funktion der Si-Stabtemperatur beim Anheben (Daten aus Abbildung 5.4) und Senken (Daten aus Abbildung 5.5) der Temperatur.

Mit sinkender Si-Stabtemperatur verbreitert sich der Temperaturbereich, in dem beide Ionen registriert wurden um ca. 100 K zu tieferen Temperaturen hin. Die Signalmaxima von  $m/e = 28$  und  $m/e = 70$  verschieben sich von 1425 K zu 1350 K und steigen an, wobei ihr Verhältnis etwa konstant bleibt.

Die massenspektroskopisch erfaßten Si-N-Spezies entstehen direkt an der heißen Si-Staboberfläche bei  $\text{N}_2$ -Partialdrücken zwischen  $10^{-5}$  mbar und  $10^{-4}$  mbar. Die Bildung von gasförmigen Si-N-Verbindungen in der Gasphase (durch Stöße zwischen  $\text{N}_2$  und Si-Atomen) ist wegen der großen freien Weglänge (ca. 2,5 m bei  $10^{-5}$  mbar) unwahrscheinlich. Außerdem ist ein Dreierstoß notwendig, um die überschüssige, freiwerdende Bindungsenergie abzuführen.

Aus den unterschiedlichen Temperaturbereichen, wo in Massenspektren Si-N-Verbindungen registriert wurden (Abbildung 5.4, Abbildung 5.5), ergeben sich mindestens zwei Prozesse: Die Bildung von Si-N-Verbindungen auf der Si-Staboberfläche und ihre Verdampfung unter Zersetzung. Ab 1500 K werden außer  $\text{Si}^+$  aus Si-Atomen und  $\text{Si}_2^+$  aus  $\text{Si}_2$ -Molekülen keine anderen Ionen gemessen, was auf eine Si-Staboberfläche hinweist, die frei von Si-N-Verbindungen ist.

In der Literatur wurden mehrere Si-N-Verbindungen beschrieben [140, 141], die unter ähnlichen experimentellen Bedingungen nachgewiesen wurden. Die bei der Verdampfung aus dem Siliciumkristall nachgewiesene Ionenmasse  $m/e = 70$  wurde einer neutralen Spezies  $\text{Si}_2\text{N}$  zugeordnet [142, 143] bzw. weiter charakterisiert<sup>1</sup>. Auf der heißen Si-Oberfläche entsteht während der Reaktion mit atomarem Stickstoff oder Stickstoffmonoxid ein amorphes Siliciumnitrid. Je nach Nitrierungszeit und Temperatur wird die Si-Oberfläche unterschiedlich stark mit der Si-N-Verbindung bedeckt [145]. Die Schwelltemperatur, bei der die Desorption von  $\text{Si}_2\text{N}$  aus der Oberfläche als Folge der Si-N-Zersetzung einsetzt, liegt für ungesättigte Oberflächen bei 1393 K und bei gesättigten Oberflächen bei 1453 K. Der Temperaturunterschied zwischen den Maxima beträgt 60 K.

Die Eigenschaften von heißen Si-Oberflächen wurden durch M. D. Wiggins et al. [145] untersucht. Die prozentuale Besetzung der Si-Oberfläche durch Siliciumnitride oder Silicium-Oxynitride (Si-O-N Verbindungen) hängt von der Temperatur ab. Bei tiefen Nitriertemperaturen von 800-1000 K beinhaltet die Si-Oberfläche jeweils ca. 15 % Stickstoff bzw. Sauerstoff. Bei 1293 K beträgt das Verhältnis  $\text{N}:\text{Si} = 1,6:1$ , was fast ideal dem stöchiometrischen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  entspricht. Die maximale Bedeckung der Si-Oberfläche mit Stickstoff von 50% erhält man bei Temperaturen zwischen 1323 K und 1373 K. Bei Temperaturen über 1423 K werden keine Siliciumnitride mehr gebildet und nachgewiesen. Die Si-Oberfläche ist frei von der Si-N-Schicht.

Die in Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 gemessenen Kurvenmaxima sind 75 K voneinander entfernt. Insgesamt sind sie um ca. 50 K gegenüber den von Schrott und Fain [142] mittels Auger-Spektroskopie gemessenen Temperaturen zu tieferen Temperaturen verschoben. Die Temperaturhysterese weist auf einen unterschiedlichen Bedeckungsgrad der Si-Staboberfläche mit Si-N-Verbindungen hin. Der Temperaturbereich, in dem die Überlagerungen auf der Masse  $m/e = 28$  erscheinen, deckt sich mit dem Stabilitätsbereich von Si-N-Verbindungen. Weitere Untersuchungen und Aussagen über amorphe Siliciumnitrid- bzw. Silicium-Oxynitrid-Schichten übersteigen den Rahmen und das Ziel dieser Arbeit.

---

<sup>1</sup>Ein resonanter Nachweis von  $\text{Si}_2\text{N}$  in der Gasphase ist D. J. Brugh und M. D. Morse gelungen und in [144] beschrieben, womit die lineare Struktur von  $\text{SiNSi}$  bewiesen wurde.

# Kapitel 6

## Plasma-CVD mit Glimmentladung in Silan

In der Industrie ist die Plasma-CVD zur Herstellung dünner Schichten weit verbreitet. Im folgenden wird während der Schichtabscheidung eine Gasphasenanalyse durchgeführt. Insbesondere sollen die gasförmigen Produkte der Plasma-CVD-Methode erfaßt werden.

### 6.1 Massenspektrometrie mit ArF-, KrF- und XeF-Laser

Die mit dem TOF-MS analysierten CVD-Prozesse waren plasmainduzierte CVD von  $\text{SiH}_4$ -Helium-Gasgemischen. Eine ringförmige Elektrode wurde vor der Blendenöffnung montiert und mit 3 kV Gleichspannung erfolgte eine Glimmentladung in der Silanmischung (Tabelle 6.1). Die Analyse der Gasphasenprodukte wurde massenspektroskopisch mit drei verschiedenen Ionisierungswellenlängen durchgeführt: 351 nm (XeF-Laser), 248 nm (KrF-Laser) und 193 nm (ArF-Laser). Mit der Ionisierungswellenlänge 193 nm und mit der Glimmentladung in der Prozeßkammer wurden folgende Ionensignale nachgewiesen  $m/e = 28, 29, 30, 56, 57$  und  $58$  (Abbildung 6.1). Sie wurden folgenden Fragment-Ionen zugeordnet:  $\text{Si}^+$ ,  $\text{SiH}^+$ ,  $\text{SiH}_2^+$  und  $\text{Si}_2^+$ ,  $\text{Si}_2\text{H}^+$  und  $\text{Si}_2\text{H}_2^+$ . Im Spektrum erscheint auch eine Masse  $m/e = 84$  von  $\text{Si}_3^+$ , was ein Hinweis auf kleine Mengen von Trisilan ( $\text{Si}_3\text{H}_8$ ) ist. Bei den anderen beiden Wellenlängen (KrF- und XeF-Laser) erscheinen keine Ionensignale im Spektrum, obwohl die Laserleistungen höher waren. Um die mit ArF-Laser erhaltenen Ionensignale zu untersuchen, wurde ihre zeitliche Entwicklung nach dem Ein- und Ausschalten der Glimmentladung näher betrachtet. Die über mehrere Masseneinheiten integrierten Signale der  $\text{Si}_1\text{H}_n^+$ - ( $n = 0, \dots, 4$ ) und  $\text{Si}_2\text{H}_m^+$ -Ionen ( $m = 0, \dots, 6$ ) wurden getrennt in zwei Kanäle des Boxcar-Integrators aufgenommen und zeitabhängig beim Ein- und Ausschalten des Plasmas registriert (Abbildung 6.2). Mit dem Einschalten des Plasmas steigen die beiden Signale an, und nach einem Überspringen bleiben sie konstant,

Parameter	Wert
Prozeßgas	3% SiH <sub>4</sub> , 97% He
Totaldruck in der Prozeßkammer	0,5 mbar
Spannung der Glimmentladung	3 kV
Blendendurchmesser	300 µm
Ionisierungslaser	ArF, KrF, XeF
Pulsfolgefrequenz	30 Hz
Pulsenergie, ArF, KrF, XeF	4 mJ, 10 mJ, 16 mJ

Tabelle 6.1: *Experimentelle Bedingungen für die Aufnahme von Massenspektren mit ArF-, KrF- oder XeF-Laserionisierung bei der Glimmentladung in SiH<sub>4</sub>/He.*

so lange die Entladung brennt. Nach dem Ausschalten des Plasmas fallen beide Signale wieder auf Null ab. Die beiden Signale der Si<sub>1</sub>H<sub>n</sub>- und Si<sub>2</sub>H<sub>m</sub>-Ionen unterscheiden sich in ihrer Intensität. Das Si<sub>1</sub>H<sub>n</sub>-Ionensignal ist ca. um den Faktor 7 intensiver. Die zeitliche Abhängigkeit ist beim Anstieg und Abfall der Signale von Si<sub>1</sub><sup>+</sup> und Si<sub>2</sub><sup>+</sup> identisch.

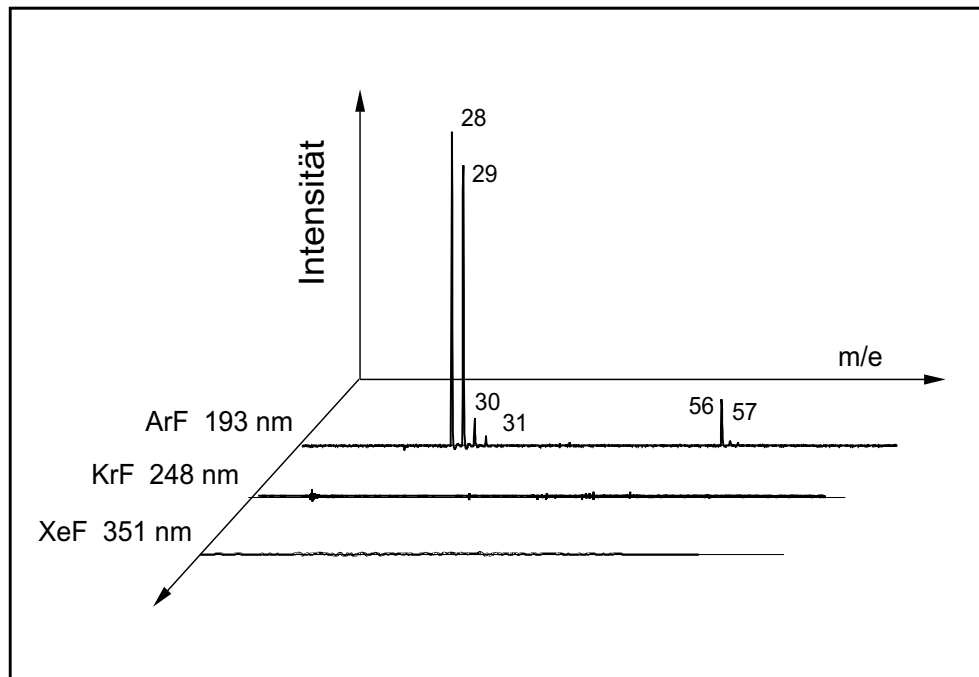


Abbildung 6.1: *Flugzeitmassenspektren mit ArF-, KrF- und XeF-Laserionisierung aufgenommen bei der Glimmentladung in SiH<sub>4</sub>/He Gemisch [146].*

## 6.2 Diskussion zu den Produkten

Die Identifizierung des Muttermoleküls für die Ionenmassen  $m/e = 28, 29, 30$  und  $m/e = 56, 57$  wird durch Klassifizierung neutraler Spezies im SiH<sub>4</sub>-Plasma durchgeführt.

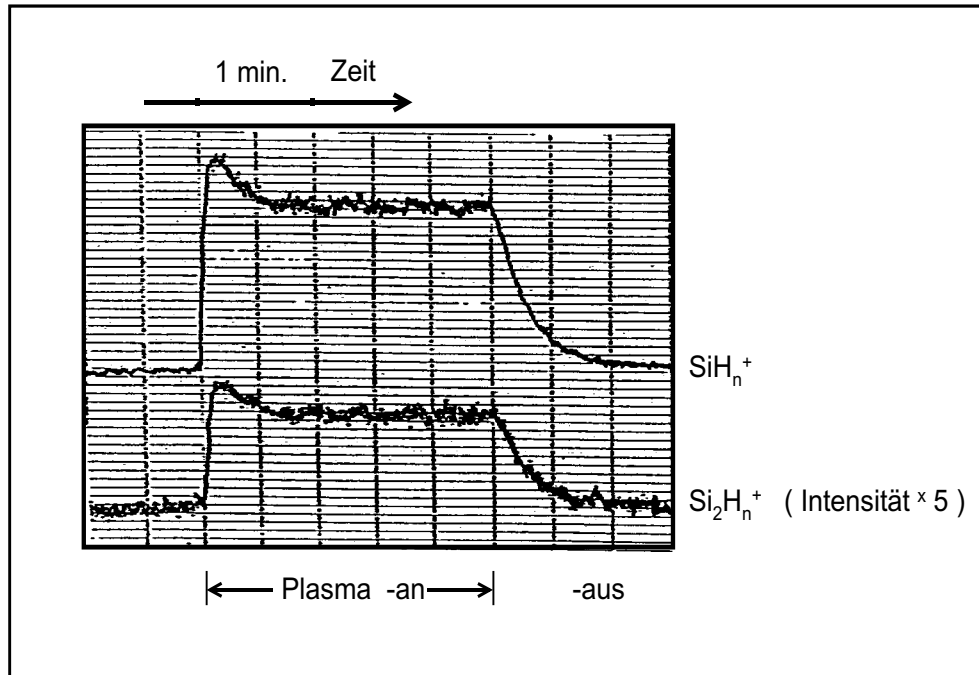


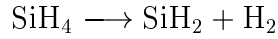
Abbildung 6.2: Zeitliche Entwicklung der integrierten Ionenausbeuten  $m/e = 28, \dots, 32$  ( $\text{SiH}_n^+$ ) und  $m/e = 56, \dots, 62$  ( $\text{Si}_2\text{H}_n^+$ ) bei ArF-Laserionisierung nach dem Ein- und Ausschalten der Glimmentladung (Plasma) in  $\text{SiH}_4/\text{He}$ .

Die durch eine Glimmentladung in der Prozeßkammer produzierten Ionen werden über die geerdeten Komponenten abgefangen und können damit nicht in den Molekülstrahl und die Analysenkammer gelangen. Die während der Glimmentladung entstehenden neutralen Produkte kann man aufteilen in:

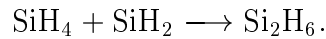
- Stabile Teilchen, die unempfindlich auf die Stöße mit anderen Spezies und damit langlebig sind:
  - $\text{SiH}_4$  als Prozeßgas,
  - $\text{H}_2$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$  als stabile Produkte des CVD-Prozesses,
  - möglicherweise  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,
- metastabile Teilchen, die kurzlebig sind, weil sie bei Stößen mit anderen Spezies chemischen Reaktionen unterliegen:
  - elektronisch angeregte Moleküle ( $\text{SiH}_4^*$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6^*$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8^*$ ),
  - hochschwingungsangeregte Moleküle ( $\text{SiH}_4^\#$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6^\#$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8^\#$ ),
  - Radikale ( $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_5 \dots$ ).

Die Ähnlichkeit zwischen den beiden Kurven in Abbildung 6.2 führt zu der Vermutung, daß die Fragment-Ionen  $\text{SiH}_n^+$  und  $\text{Si}_2\text{H}_m^+$  von dem selben Neutralteilchen abstammen.

Die Tatsache, daß die Signale noch ungefähr 30 Sekunden nach Ausschalten des Plasmas gut registrierbar sind, deutet darauf hin, daß es sich um ein stabiles langlebiges Molekül handelt, entweder um Disilan oder Trisilan. Unter Berücksichtigung der Primärzersetzung von Silan



und den Prozeßbedingungen (Partialdruck von  $\text{SiH}_4$  beträgt  $10^{-2}$  mbar, die mittlere freie Weglänge ca. 4 mm) ist es naheliegend, daß die wahrscheinlichste Folgereaktion in der  $\text{Si}_2\text{H}_6$ -Bildung besteht, gemäß



Experimentelle Ergebnisse bei der Glimmentladung und der TOF-MS mit ArF-Laserionisierung weisen ca. 5% Disilan bezogen auf Silan [147] nach.

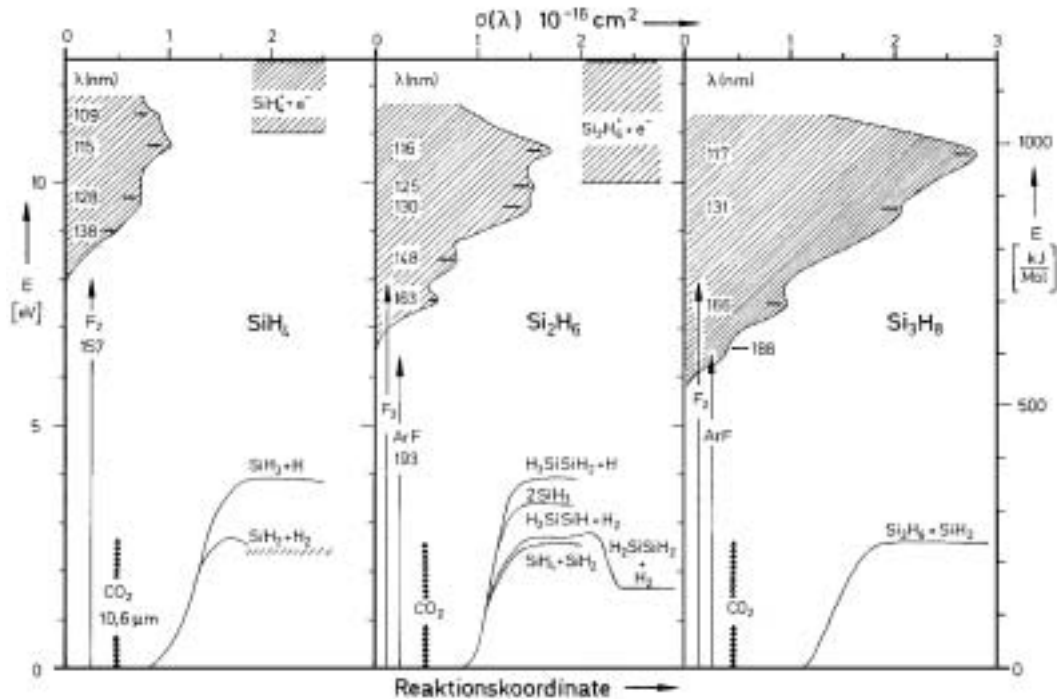


Abbildung 6.3: Absorptionsspektren von Silan, Disilan und Trisilan [30].

Demzufolge ist die stationäre  $\text{Si}_2\text{H}_6$ -Konzentration als Folgeprodukt von  $\text{SiH}_4$  in der Prozeßkammer sehr klein:  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  mbar. Die Wahrscheinlichkeit, daß  $\text{Si}_2\text{H}_6$  mit  $\text{SiH}_2$  stößt und Trisilan bildet bzw.  $\text{SiH}_2$  mit einem anderen Molekül als  $\text{SiH}_4$  stößt, ist sehr klein. Entsprechend ist die  $\text{Si}_3\text{H}_8$ -Konzentration fast vernachlässigbar.

Das vertikale Ionisierungspotential von  $\text{Si}_2\text{H}_6$  beträgt 10,53 eV. Gegenüber den anderen Wellenlängen, bei denen 3 Photonen nichtresonant absorbiert werden müßten, reichen

bei einer Wellenlänge von 193 nm (6,4 eV) schon zwei Photonen zum Ionisieren. Die überschüssige Energie von 2,84 eV führt zu einer starken Fragmentierung:  $\text{Si}_2\text{H}^+$ ,  $\text{Si}_2^+$ ,  $\text{SiH}_2^+$ ,  $\text{SiH}^+$ ,  $\text{Si}^+$ . Zudem zeigt ein Absorptionsspektrum von Disilan, daß die Ionisierungs- wellenlänge von 193 nm (6,4 eV) resonant absorbiert wird [30] (Abbildung 6.3). Das trifft auf die beiden anderen verwendeten Wellenlängen (248 nm, 351 nm) nicht zu. Dement- sprechend konnten damit auch keine Massenspektren beobachtet werden.

In der Analysenkammer beträgt der  $\text{Si}_2\text{H}_6$ -Partialdruck gemäß einer Abschätzung nur  $10^{-11}$  mbar bis  $10^{-12}$  mbar. Das veranschaulicht die hohe Empfindlichkeit der Apparatur gegenüber Molekülen, die resonant ionisiert werden.

Die Masse vom  $\text{Si}_3\text{H}_x^+$  erscheint im Spektrum nicht, obwohl Trisilan die Wellenlänge 193 nm auch resonant absorbiert. Entweder wird Trisilan so stark fragmentiert (die über- schüssige Energie beträgt in diesem Fall 3,54 eV), daß keine  $\text{Si}_3\text{H}_n^+$ -Ionen im Spektrum erscheinen oder es wird aufgrund der Prozeßbedingungen (s. o.) keine meßbare Trisilan- menge gebildet.

# Kapitel 7

## CVD mit Silicium-Heizstab

Der Si-Stab kann auch als Heizung für  $\text{SiH}_4$  zur Si-CVD genutzt werden. Diese Methode ist in modifizierter Form als *hot-wire-CVD* in der Literatur bekannt [39, 69–72, 148]. Die experimentell erreichbare maximale Temperatur an der Si-Staboberfläche ist im Gasgemisch (0,1 bis 1 mbar) bei gleicher elektrischer Heizleistung um etwa 50 bis 80 Kelvin tiefer als im Vakuum ( $10^{-5}$  mbar, Kapitel 5).

In den folgenden Abschnitten wird die thermische Silanzersetzung mittels TOF-MS mit Laserionisierung (ArF- und KrF-Laser) *in situ* untersucht. Dabei werden die mit ArF- (Abschnitt 7.1) und KrF-Laserionisierung (Abschnitt 7.2) bei verschiedener Heizstabtemperatur und Totaldrücken erzeugten Massenspektren analysiert. Anschließend folgt eine Diskussion der Pyrolyseergebnisse (Abschnitt 7.3) sowie ein Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur.

### 7.1 Massenspektrometrie mit ArF-Laser

Der ArF-Laser kann bei 2-Photonenionisierung mit 6,4 eV Photonenenergie die Mehrzahl der Substanzen ionisieren, weil ihre Ionisierungsenergien meistens tiefer liegen als 12,8 eV.

#### Temperaturabhängigkeit der Ionensignale

Die mittels ArF-Laserionisierung erhaltenen Massenspektren der Gasgemische bei der Pyrolyse von Silan sind für verschiedene Si-Stabtemperaturen in Abbildung 7.1 dargestellt. Die dazugehörigen experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Bei Raumtemperatur werden die Massen  $m/e = 28, \dots, 31$  beobachtet. Da bei Raumtemperatur keine thermische Zersetzung in der Prozeßkammer stattfindet, sind diese Massen ein Indikator für das Verhalten vom kalten Silan. Bei ArF-Laserionisierung fragmentiert das kalte Silan ( $\text{SiH}_4$ ) in  $\text{SiH}_3^+$ ,  $\text{SiH}_2^+$ ,  $\text{SiH}^+$  und  $\text{Si}^+$  (Abbildung 4.7, Abschnitt 4.3.3). Dieses Muster ändert sich nicht bis zu einer Si-Stabtemperatur von ca. 1000 K. Erhöht man die



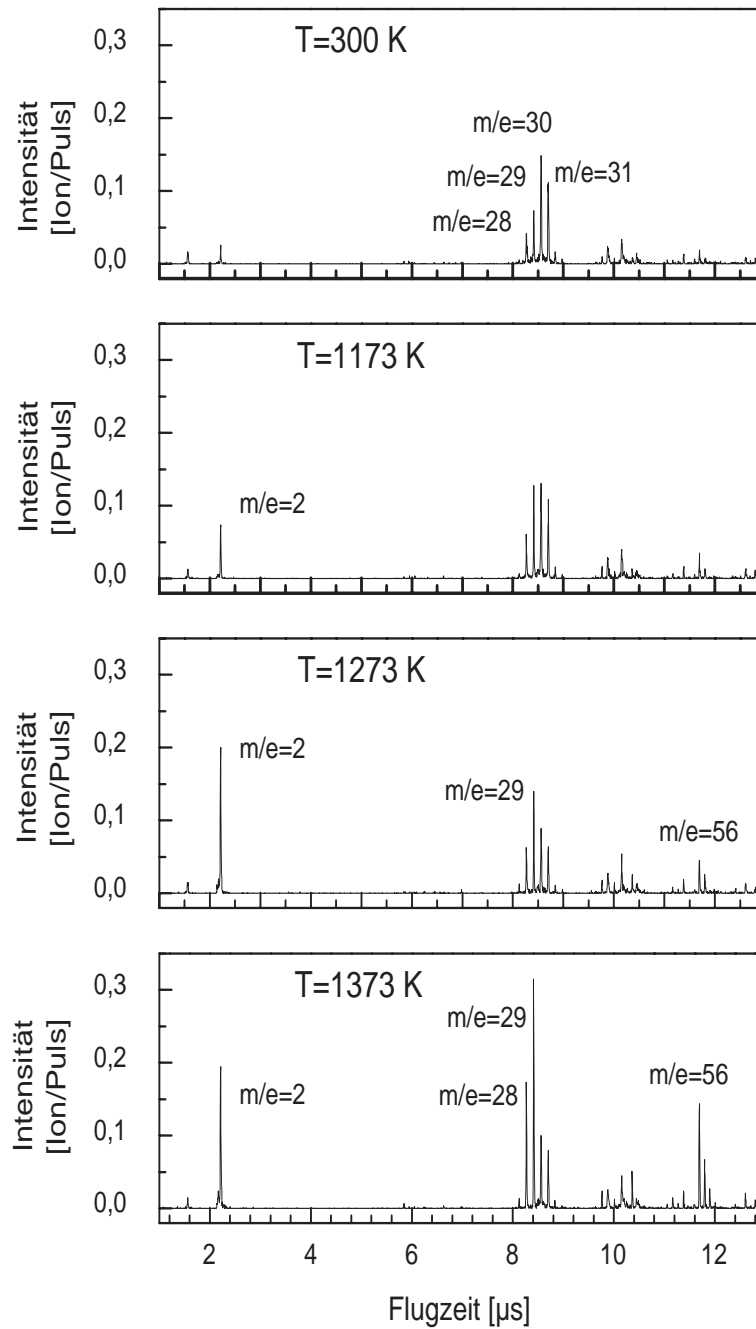


Abbildung 7.1: Flugzeitmassenspektren bei ArF-Laserionisierung aufgenommen in Silan-Pyrolysegemischen bei verschiedenen Si-Heizstabtemperaturen  $T$ .

Si-Stabtemperatur, so steigen die Ionenausbeuten der Masse  $m/e = 28$  und besonders der Masse  $m/e = 29$  an. Dies ist Hinweis auf eine thermische Reaktion des Silans. In dem

Massenspektrum erscheinen außerdem drei neue Massen  $m/e = 56$ ,  $57$  und  $58$ , welche den folgenden Ionen entsprechen können:  $\text{Si}_2^+$ ,  $\text{Si}_2\text{H}^+$  und  $\text{Si}_2\text{H}_2^+$ . Weiterhin erscheint die zum  $\text{H}_2^+$  gehörige Masse  $m/e = 2$ .

Parameter	Wert
Prozeßgas $\text{SiH}_4/\text{Ar}$	57 % $\text{SiH}_4$
Totaldruck in der Prozeßkammer	1 mbar
Si-Heizstabtemperatur	298-1373 K
Blendendurchmesser	250 $\mu\text{m}$
Ionisierungslaser, Frequenz	ArF, 30 Hz
Fluenz	12,5 $\text{mJ}/\text{cm}^2$

Tabelle 7.1: *Experimentelle Bedingungen für die Aufnahme von Massenspektren mit ArF-Laserionisierung bei der Pyrolyse von  $\text{SiH}_4/\text{Ar}$  mit dem Si-Heizstab.*

## Die zeitliche Entwicklung der Ionensignale

Im nachfolgend geschilderten Experiment wurden nacheinander mehrere Massenspektren aufgenommen, wobei der als Heizung benutzte Si-Stab ein- und ausgeschaltet wurde. Dadurch war es möglich die zeitliche Entwicklung der Ionensignale zu beobachten. Für jedes Massenspektrum wurden die Ionensignale von 1000 Laserpulsen (mit 30 Hz Pulsfrequenz) aufsummiert, wodurch sich eine Aufnahmezeit von 33,3 Sekunden pro Massenspektrum ergab. Mit dieser experimentellen Anordnung ist eine grobe Unterscheidung der Ionensignale hinsichtlich stabiler und metastabiler Spezies möglich. Stabile Teilchen sollten noch in mehreren Spektren nach dem Ausschalten der Heizung registriert werden, während metastabile Teilchen sofort verschwinden müssen.

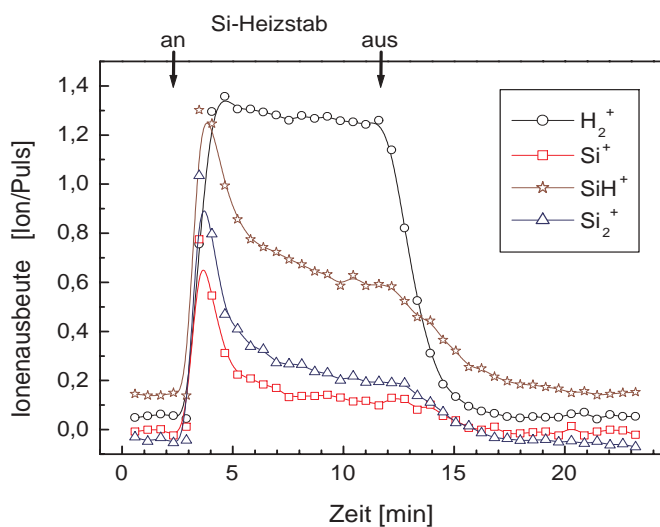


Abbildung 7.2: *Zeitliche Entwicklung der integrierten Ionenausbeuten für  $m/e = 2$  ( $\text{H}_2^+$ ), 28 ( $\text{Si}^+$ ), 29 ( $\text{SiH}^+$ ) und 56 ( $\text{Si}_2^+$ ) aufgenommen bei ArF-Laserionisierung im  $\text{SiH}_4/\text{Ar}$ -Pyrolysegemisch nach dem Ein- und Ausschalten des Si-Heizstabes ( $T = 1423 \text{ K}$ ).*

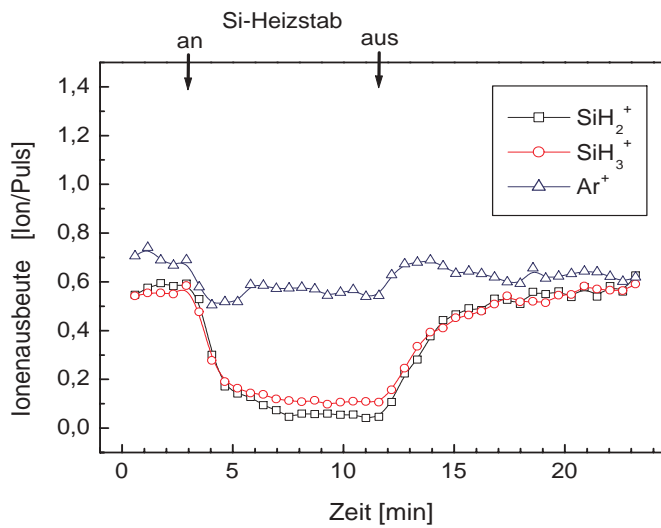


Abbildung 7.3: Zeitliche Entwicklung der integrierten Ionenausbeuten für  $m/e = 40$  ( $\text{Ar}^+$ ),  $30$  ( $\text{SiH}_2^+$ ) und  $31$  ( $\text{SiH}_3^+$ ) aufgenommen bei ArF-Laserionisierung im  $\text{SiH}_4/\text{Ar}$ -Pyrolysegemisch nach dem Ein- und Ausschalten des Si-Heizstabes ( $T = 1423 \text{ K}$ ).

Der Abbildung 7.2 kann man entnehmen, daß mit dem Einschalten der Si-Stabheizung die Ionenausbeuten  $m/e = 2, 28, 29$  und  $56$ , die den Ionen  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{SiH}^+$  und  $\text{Si}_2^+$  zugeordnet werden, innerhalb von einem Meßschritt ( $33,3 \text{ s}$ ) ansteigen und nach einem Überspringen ihren stationären Wert erreichen. Nach dem Ausschalten der Si-Stabheizung fallen die Signale langsam ab, was auf stabile Produkte hindeutet. Die stabilen Produkte der Silanpyrolyse werden innerhalb von ca. 3 Minuten infolge des Gasaustausches im Reaktor durch eine neue Silanmischung ersetzt (Durchflußsystem).

$\text{SiH}_2^+$  und  $\text{SiH}_3^+$  sind Fragment-Ionen vom unzersetzten Silan und damit Indikatoren für den Silanumsatz. Ihre Ausbeuten sinken nach dem Einschalten der Heizung (Abbildung 7.3). Ein anderes Verhalten gegenüber schlagartiger Änderung der Heizungstemperatur als die Pyrolysegase (Silan und Produkte) zeigt die Ionenausbeute des Puffergases Argon. Diese entspricht der Argondichte im Reaktionsvolumen, die durch die Pyrolysereaktionen selbst nicht beeinflusst wird. Die Ar-Dichte reagiert hauptsächlich auf die lokale Temperaturänderung des Gases gemäß dem idealen Gasgesetz. Sie sinkt mit dem Einschalten der Heizung und nach dem Ausschalten der Heizung steigt sie wieder zu ihrem ursprünglichem Wert an. Bei den an den Pyrolysereaktionen beteiligten Gasen, sind die Effekte der Gasdichteänderungen mit dem Umsatz überlagert.

## 7.2 Massenspektrometrie mit KrF-Laser

Durch die Verwendung des KrF-Lasers mit seiner Photonenenergie von  $5,0 \text{ eV}$  erzeugt man ein anderes Massenspektrum als mit dem ArF-Laser mit  $6,4 \text{ eV}$  Photonenenergie. Da die Selektivität und das Fragmentierungsverhalten bei den beiden Wellenlängen unterschiedlich sind, wurde im folgenden dasselbe Pyrolysegas mit einem KrF-Laser als Ionisierungslaser untersucht.

## Die Temperaturabhängigkeit der Ionensignale

Bei Raumtemperatur erscheinen im Massenspektrum keine Ionen, was einen Unterschied zur ArF-Laserionisierung darstellt. Erst ab Temperaturen des Heizstabes von ca. 1200 K werden im Spektrum die Massen  $m/e = 2$  und  $m/e = 29$  beobachtet (Abbildung 7.4, 7.5). Insgesamt ist die Signalausbeute um das 7- bis 10-fache geringer als bei der ArF-Laserionisierung.

Parameter	Wert
Prozeßgas $\text{SiH}_4/\text{Ar}$	76 % $\text{SiH}_4$
Totaldruck Prozeßkammer	0,5 mbar
Si-Stabtemperatur	298-1423 K
Blendendurchmesser	250 $\mu\text{m}$
Ionisierungslaser, Frequenz	KrF, 30 Hz
Fluenz	37,5 $\text{mJ}/\text{cm}^2$

Tabelle 7.2: *Experimentelle Bedingungen für die Aufnahme von Massenspektren mit KrF-Laserionisierung bei der Pyrolyse von  $\text{SiH}_4/\text{Ar}$  mit dem Si-Heizstab.*

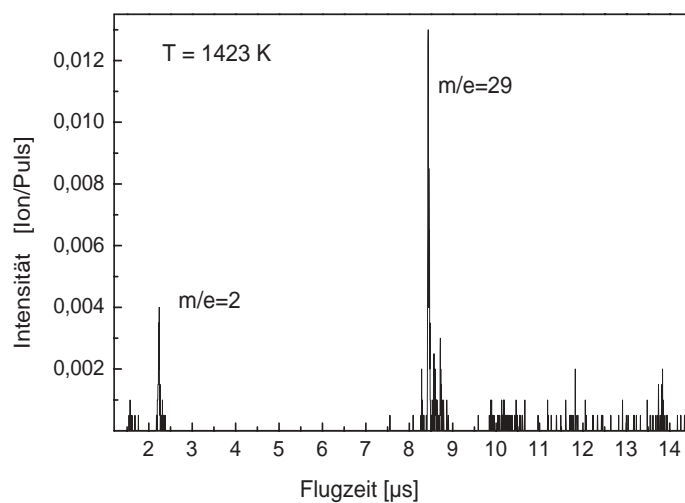


Abbildung 7.4: *Flugzeitmassenspektrum aufgenommen in  $\text{SiH}_4/\text{Ar}$ -Pyrolysegemisch mit KrF-Laserionisierung bei einer Si-Heizstabtemperatur  $T = 1423 \text{ K}$ .*

## Die zeitliche Abhängigkeit der Ionensignale

Die zeitliche Änderung der Signale nach dem An- und Ausschalten der Heizung ist in Abbildung 7.6 zu sehen. Das Signal der Masse  $m/e = 29$  steigt mit dem Anschalten der Heizung innerhalb eines Meßschritts an. Es bleibt dann auf hohem Niveau, allerdings mit großen Schwankungen, bis zum Unterbrechen des Heizstromes nach 30 Minuten Prozeßführung. Nach dem Ausschalten der Heizung fällt es innerhalb eines Meßschrittes ab. Das der Masse  $m/e = 2$  entsprechende Signal benötigt zur vollständigen Abnahme 4 Meßschritte.

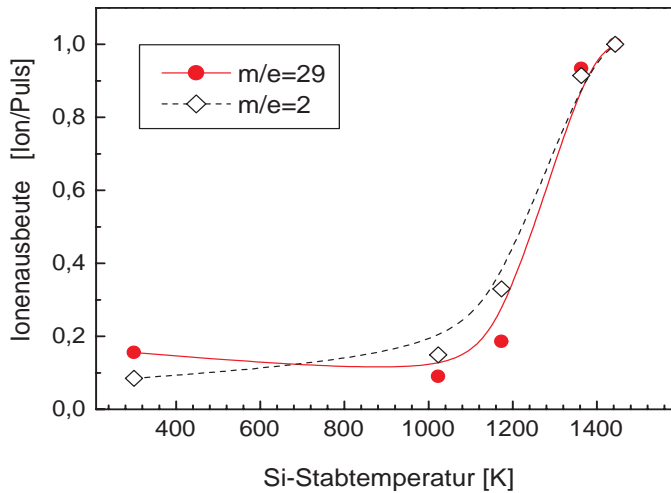


Abbildung 7.5: *Integrierte Ionenausbeuten bei KrF-Laserionisierung für  $m/e = 29$  und  $2$  aufgenommen in  $\text{SiH}_4/\text{Ar}$ -Pyrolysegemischen bei verschiedenen Si-Heizstabtemperaturen (Ausbeuten jeweils normiert auf den Maximalwert).*

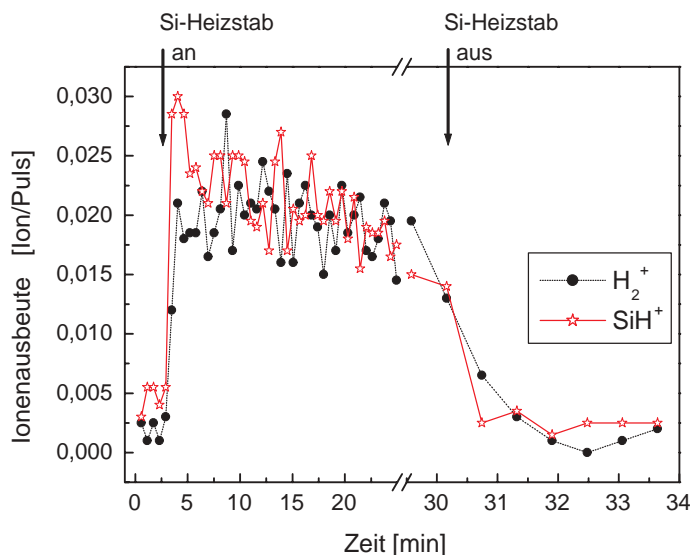


Abbildung 7.6: *Zeitliche Entwicklung der integrierten Ionenausbeuten  $m/e = 2$  ( $\text{H}_2^+$ ) und  $m/e = 29$  ( $\text{SiH}^+$ ) bei KrF-Laserionisierung in  $\text{SiH}_4/\text{Ar}$ -Pyrolysegemisch nach Ein- und Ausschalten des Si-Heizstabes ( $T = 1465 \text{ K}$ ).*

## Die Druckabhängigkeit der Ionensignale

Weitere Untersuchungen zum Verhalten der Massen  $m/e = 29$  und  $m/e = 2$  beziehen sich auf eine gezielte Änderung des Druckes in der Prozeßkammer. Der anfängliche Silandruck in der Prozeßkammer wurde systematisch erhöht und jeweils ein Massenspektrum aufgenommen (Abbildung 7.7). Diese Experimente wurden bei einer konstanten Heiztemperatur von  $1465 \text{ K}$  durchgeführt.

Die beiden Massen verhalten sich bis  $0,25 \text{ mbar}$  Silandruck in der Prozeßkammer identisch, d. h. beide steigen an. Bei höheren Silandrücken bleibt das ( $m/e = 29$ )-Ionensignal nahezu konstant bzw. sinkt ein wenig, während das ( $m/e = 2$ )-Signal weiter kontinuierlich ansteigt.

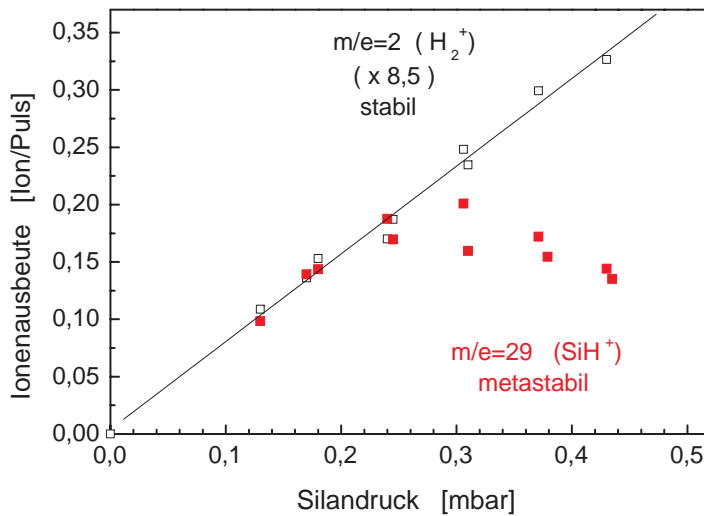


Abbildung 7.7: Integrierte Ionenausbeuten  $m/e=2$  und  $m/e=29$  bei KrF-Laserionisierung im  $\text{SiH}_4$ -Pyrolysegemisch in Abhängigkeit vom anfänglichen  $\text{SiH}_4$ -Druck bei Si-Heizstabtemperatur  $T = 1465 \text{ K}$ .

### 7.3 Diskussion der $\text{SiH}_4$ -Pyrolyse

Der effusive Molekülstrahl überführt neutrale Spezies, die sich in der Nähe der Effusions-Blende (Schichtbildungszone) innerhalb der Prozeßkammer befinden, stoßfrei in das TOF-MS. Bei einem Silandruck von 0,3 mbar liegt die mittlere freie Weglänge der Teilchen im 10-20  $\mu\text{m}$ -Bereich. Im Gegensatz zu den früheren Si-Heizstab-Experimenten im Vakuum (Kapitel 5) können die Reaktionen der Restgasmoleküle ( $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$ ) mit der Oberfläche wegen der kleinen Partialdrücke ( $10^{-5}$  mbar) vernachlässigt werden. Auch die Verdampfung der Si-Atome aus der Staboberfläche ist bei 0,5 mbar (große Stoßrate) vernachlässigbar klein. Im Gegensatz zu den Experimenten im Vakuum vergrößert sich das Gewicht des Si-Stabes während der Silanpyrolyse durch eine Si-Abscheidung deutlich, z. B. innerhalb von einer Stunde steigt das Gewicht von 29 mg auf 68 mg an (bei einem Totaldruck von 0,5 mbar mit Durchflußraten von 1 sccm  $\text{SiH}_4$  und 0,3 sccm Ar). Der Si-Stab funktioniert deswegen in diesen Experimenten als Heizung für das Prozeßgas und ist keine Verdampfungsquelle für Si-Spezies.

In der folgenden Diskussion werden die Pyrolyseprodukte von  $\text{SiH}_4$  bezüglich ihrer Stabilität (stabil oder metastabil), ihres Entstehungsortes (Gasphase oder Si-Staboberfläche) und ihrer Bedeutung für die Schichtbildung (schichtbildend oder nicht schichtbildend) untersucht. Das  $\text{SiH}^+$ -Ion wird dem metastabilen Silylen  $\text{SiH}_2$  zugeordnet, was gleichzeitig die schichtbildende Spezies darstellt. Die eindeutige Identifizierung des Silylens mittels REMPI scheidet unter den gegebenen experimentellen Bedingungen aus (vergleiche REMPI-Nachweis des  $\text{Si}_2$ -Moleküls). Für die in der Prozeßkammer ablaufenden Reaktionen wird ein Modell vorgeschlagen, welches den Dichtegradienten zwischen Si-Stab und

Substrat (Probeentnahme) berücksichtigt. Die Ergebnisse des Modells werden auch mit Befunden aus der Literatur verglichen.

### 7.3.1 Gastemperatur im Probevolumen und Silanumsatz

Die Gastemperatur in der Prozeßkammer und ihre Änderungen haben einen großen Einfluß auf die Art und Zahl der im TOF-MS gemessenen Ionen. Mit der Temperatur ändert sich bei konstantem Druck die Gasdichte in der Prozeßkammer, im Molekülstrahl und in der Ionisierungsquelle des TOF-MS. Das mittels Molekülstrahl und TOF-MS erfaßte Gas stammt aus der Nähe der Schichtbildungsebene zwischen Effusionsblende und Heizung. Unter Verwendung der gepulsten Laserionisierung im TOF-MS wird jeweils die aktuelle Teilchenzahl im Ionisierungsvolumen abgefragt. Die mit dem Molekülstrahl in die Ionisierungszone gelangende Teilchenzahl  $N$  ist gemäß Abschnitt 4.1.2 umgekehrt proportional zur Gastemperatur in der Prozeßkammer (Probevolumen):

$$N \sim \frac{\sqrt{T}}{T} \cdot \frac{1}{\sqrt{T}} = \frac{1}{T}. \quad (7.1)$$

Diese Abnahme der Teilchendichte verursacht auch ohne Pyrolysereaktionen bereits Änderungen des Ionensignals. Zur Abschätzung der Gastemperatur in der Blendennähe während des Prozesses wird die Abnahme der Teilchendichte (Signalabnahme) des Inertgases (Argon) (Abbildung 7.3) beim Einschalten der Heizung benutzt. Dessen Änderungen sind näherungsweise vom Umsatz unabhängig und hängen damit hauptsächlich mit den Temperaturänderungen im Gas zusammen ( $N_2 T_2 = N_1 T_1$ ):

$$T_2 = \frac{N_1 \cdot T_1}{N_2} \quad (7.2)$$

wobei  $N_{1,2}$  die  $\text{Ar}^+$ -Ionensignale bei den jeweiligen Temperaturen  $T_{1,2}$  sind. Messungen der Ionensignale ohne- (Index 1) und mit- (Index 2) eingeschalteter Heizung wurden bei 1 mbar Totaldruck durchgeführt. Trotz des großen Temperaturanstiegs von 1200 K auf der Si-Stabheizung sind die Gasteilchen in Blendennähe mit  $\text{ca. } 360 \pm 10 \text{ K}$  näherungsweise auf die Temperatur des Substrathalters thermalisiert. Dessen Temperatur wird ohne elektrische Zusatzheizung durch die Strahlung des Si-Stabes, durch das Gas und den thermischen Kontakt zur Reaktorwand bestimmt. Auf dieser Grundlage ist es möglich, die Änderungen der Ionenausbeute vom Silan, die durch Pyrolyseumsatz entstehen, von denen, die durch den Temperaturanstieg entstehen, zu trennen.

- Silanumsatz gemäß Gasphasenanalyse (TOF-MS):

Die Signale der Ionen  $\text{SiH}_2^+$  und  $\text{SiH}_3^+$  sind ein Maß für die Silankonzentration in der Blendennähe (Abbildung 7.3). Mit dem Einschalten der Heizung (Si-Stab) sinkt dort die Gasdichte entsprechend dem Zusammenhang  $\rho \sim 1/T$ . Gleichzeitig beginnt die Silanpyrolyse. Die beiden Ionenausbeuten  $\text{SiH}_2^+$  und  $\text{SiH}_3^+$ , die als Indikator für

kaltes Silan dienen, sinken. Nach dem Ausschalten der Heizung kehren sie zu ihrem ursprünglichen Niveau zurück<sup>1</sup>. Unter Berücksichtigung der temperaturbedingten Dichtekorrektur des Signals (Gleichung 7.2) erhält man einen Silanumsatz von 60 %.

- Silanumsatz mit Abscheidung auf dem Si-Stab:

Bei der Silanpyrolyse scheidet sich auf dem Si-Stab (Heizung) Silicium ab. Innerhalb einer Stunde Prozeßdauer (1 sccm SiH<sub>4</sub>; 0,38 mbar SiH<sub>4</sub>) erhöht sich die Masse des Si-Stabes um 39 mg. Dies sind umgerechnet auf die Siliciummenge 40% des in die Prozeßkammer einfließenden Silans.

Aufgrund der durchgeführten Experimente und der genannten Zusammenhänge kann man sagen, daß die Hauptreaktion der Pyrolyse auf der Heizstaboberfläche stattfindet gemäß:



Sie bewirkt, daß in der Gasphase neben dem Inertgas Argon hauptsächlich molekularer Wasserstoff und unreaktiertes Silan vorhanden sind. Weitere Bestandteile der Gasphase werden nachfolgend betrachtet.

### 7.3.2 Stabile, gasförmige Zersetzungsprodukte des Silans

Die zeitliche Abhängigkeit der Ionenausbeuten gibt einen Hinweis über das kinetische Verhalten der beobachteten Spezies. Ein stabiles Produkt wird nach dem Abschalten des Heizstabes nicht sofort aus dem Reaktionsvolumen in der Prozeßkammer verschwinden. Es wird erst mit dem Durchfluß durch neues Gas ersetzt. Eine metastabile Spezies sollte dagegen rapide aus dem Reaktionsvolumen verschwinden, da sie keine oder nur wenige Stöße überlebt.

Die Gasphasenprodukte der Silanpyrolyse wurden mittels Massenspektrometrie mit Laserionisierung untersucht. Je nach Ionisierungslaser sind verschiedene Ionen im TOF-MS zu beobachten (Abbildung 7.1 und Abbildung 7.4). Das als Ausgangsverbindung für die Pyrolysereaktionen benutzte Silan hat eine Ionisierungsenergie von 11,4 eV und kann mit zwei ArF-Laser-Photonen ( $2 \cdot 6,4 \text{ eV} = 12,8 \text{ eV}$ ) ionisiert werden. Dabei entstehen folgende Ionen: Si<sup>+</sup>, SiH<sup>+</sup>, SiH<sub>2</sub><sup>+</sup> und SiH<sub>3</sub><sup>+</sup> (Abschnitt 4.3.3, Abbildung 4.7). Aus den Pyrolyseprodukten entstehen zum Teil die gleichen Ionen Si<sup>+</sup>, SiH<sup>+</sup> und zusätzlich Si<sub>2</sub><sup>+</sup>, Si<sub>2</sub>H<sup>+</sup> und Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>. Für Si<sup>+</sup> und SiH<sup>+</sup> ergibt sich somit eine Überlagerung der Ionensignale von den Fragmenten des kalten Silans und den Pyrolyseprodukten. Diese Überlagerung gleicher Ionenfragmente von verschiedenen Muttermolekülen erschwert die quantitative Analyse der Massenspektren. Die Intensität der beobachteten Si<sub>2</sub><sup>+</sup>- und SiH<sup>+</sup>-Ionenausbeuten, die

---

<sup>1</sup>Dabei wurde berücksichtigt, daß mit dem Silanumsatz der Druck stabilisiert wird, indem sich das Drosselventil zur Pumpe öffnet. Die Ventilöffnung wurde anhand des Ar-Partialdruckes abgeschätzt.



die Indikatoren für die Pyrolyseprodukte darstellen, ändert sich nach dem Ausschalten der Heizung (Si-Stab) mit der Zeitkonstante des Gasaustausches in der Prozeßkammer (Abbildung 7.2). Demzufolge werden stabile Produkte der Silanpyrolyse registriert.

Aufgrund des Fragmentierungsmusters in Abbildung 7.1 kann man weiterhin annehmen, daß die Ionen  $\text{Si}^+$ ,  $\text{SiH}^+$ ,  $\text{Si}_2^+$ ,  $\text{Si}_2\text{H}^+$  und  $\text{Si}_2\text{H}_2^+$  hauptsächlich Disilan ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) anzeigen. Eigene Untersuchungen [146] (Kapitel 6) sowie die in der Literatur [149–151] beschriebenen Befunde bestätigen die starke Fragmentierung des Disilans bei ArF-Laserionisierung zu  $\text{SiH}_x^+$  ( $x = 0, \dots, 3$ ) und  $\text{Si}_2\text{H}_y^+$  ( $y = 0, \dots, 4$ ). Im Vergleich zu Silan mit einem Absorptionsquerschnitt von  $3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$  für 193 nm besitzt Disilan einen Absorptionsquerschnitt von  $5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  für dieselbe Wellenlänge, was eine mindestens tausendfach höhere Empfindlichkeit beim Ionisierungsvorgang bedeutet. Im Massenspektrum in Abbildung 7.1 erscheinen keine Ionen mit drei ( $\text{Si}_3\text{H}_x^+$ ) oder vier ( $\text{Si}_4\text{H}_x^+$ ) Silicium-Atomen. Deswegen kann man annehmen, daß der Anteil von höheren Silanen im untersuchten Gas vernachlässigbar ist [146, 152].

Ein anderes stabiles Produkt der Silanpyrolyse ist entsprechend Reaktion 7.3 der molekulare Wasserstoff, der als  $m/e = 2$  registriert wird.

### 7.3.3 Metastabiles Produkt

Neue Kenntnisse über das Reaktionsverhalten des Silans bei der Pyrolyse liefern die Experimente mit KrF-Laserionisierung. Im Massenspektrum (Abbildung 7.4) wurden lediglich zwei Ionen registriert:  $\text{H}_2^+$  und  $\text{SiH}^+$ . Im Falle der Ionisierung mit KrF-Laser reichen zwei Photonen (10 eV) nicht aus, um Silan zu ionisieren, so daß im Massenspektrum keine Ionenmassen der Ausgangsverbindung erscheinen. Deswegen erweist sich der KrF-Laser als Ionisierungslaser zur Unterscheidung der Edukte und Produkte der Silanpyrolyse als günstiger gegenüber dem ArF-Laser.

Man kann annehmen, daß das  $\text{H}_2^+$ -Ion vom molekularen Wasserstoff stammt, und daß das  $\text{SiH}^+$ -Ion ( $m/e = 29$ ) ein Fragment von einem zunächst unbekannten Molekül ist.

Die zeitliche Entwicklung der beiden Ionenausbeuten nach dem Ausschalten der Heizung ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Das Ionensignal vom  $\text{H}_2^+$  klingt langsamer ab als  $\text{SiH}^+$ . Der Abfall von  $\text{H}_2^+$  benötigt einige Meßschritte. Ein Meßschritt zur Aufsummierung der Ionen für ein Massenspektrum dauert 33,3 s (die benötigte Zeit für 2000 Laserpulse mit 60 Hz). Für die experimentellen Bedingungen (1 sccm  $\text{SiH}_4$ , 0,3 sccm Ar bei 0,5 mbar Totaldruck in 3,5 l PK) dauert der komplette Gasaustausch ca. 75 Sekunden (2 bis 3 Meßschritte) und stimmt mit der Abfallzeit der Signalintensität von  $\text{H}_2$  überein. Die Verweilzeit des Wasserstoffes in der Prozeßkammer wird somit durch die Austauschzeit des Gases in der Prozeßkammer bestimmt. Das  $\text{SiH}^+$ -Ionensignal fällt innerhalb von einem Meß-Schritt auf seinen Untergrundwert ab. Der schnelle, vollständige Abfall des  $\text{SiH}^+$ -Signals (immer innerhalb von einem Meß-Schritt) deutet auf eine metastabile Spezies hin.

Eine Bestätigung der Metastabilität des Muttermoleküles des  $\text{SiH}^+$ -Ions liefert das Experiment in dem die Abhängigkeit des Ionensignals vom Silandruck untersucht wurde (Abbildung 7.7). Die Signalintensität des  $\text{SiH}^+$ -Ions steigt zuerst mit dem Silandruck an und erreicht ein Plateau bei einem Druck zwischen 0,25 mbar und 0,3 mbar. Bei höheren Drücken fällt die  $\text{SiH}^+$ -Signalintensität leicht ab. Dieses Verhalten wird folgendermaßen erklärt: Mit steigendem Silandruck entstehen mehr Muttermoleküle des  $\text{SiH}^+$  parallel zu der Entwicklung der  $\text{H}_2^+$ -Ionen. Gleichzeitig sinkt aber die mittlere freie Weglänge der Muttermoleküle in der Gasmischung. Das bedeutet, daß immer weniger der erzeugten metastabilen Spezies stoßfrei die Effusionsblende erreichen können. Trotz steigendem  $\text{SiH}_4$ -Druck und damit steigender Muttermolekül-Konzentration am Entstehungsort weicht das  $\text{SiH}^+$ -Ionensignal ab 0,25 mbar vom  $\text{H}_2^+$ -Ionensignalverlauf zunehmend ab. Die  $\text{H}_2$ -Konzentration dagegen ist proportional zum Silanumsatz.

Es gibt grundsätzlich zwei mögliche Entstehungsorte für das  $\text{SiH}^+$ -Muttermolekül. Es kann in der Gasphase innerhalb der Strecke zwischen Si-Stab und Effusionsblende (4 mm) oder auf der Si-Staboberfläche gebildet werden. Als Unterscheidungskriterium zwischen Gasphasenreaktionen und Oberflächenreaktionen kann die Aktivierungsenergie dienen. Ihr Wert ist für eine homogene Gasphasenpyrolyse von  $\text{SiH}_4$  2-3 mal höher als für oberflächenkatalysierte Zersetzung [6].

Um eine Aktivierungsenergie nach dem Arrhenius-Gesetz zu bestimmen, werden die Geschwindigkeitskonstanten gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Aus der Steigung der so erhaltenen Geraden erhält man die Aktivierungsenergie. Der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeiten und den hier gemessenen Ionenausbeuten ist leicht zu ermitteln, wenn man voraussetzt, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit unabhängig von der Temperatur der Teilchen ist. Zu beachten ist jedoch, daß der Zusammenhang verschieden für stabile und metastabile Spezies ist (s. unten).

Aufgrund der Metastabilität des  $\text{SiH}^+$ -Muttermoleküles kann sich keine Gleichgewichtskonzentration in der Prozeßkammer ausbilden. Damit ist die Bildungsrate des Muttermoleküls dem Teilchenfluß proportional. Wie im Abschnitt 4.1.2 erläutert, werden aber im TOF-MS Ionenausbeuten gemessen, die der Teilchenzahl in der Ionierungsquelle proportional sind. Aus der Teilchenzahl lässt sich auf den Teilchenfluß und damit die Geschwindigkeitskonstante schließen.

Für das stabile Wasserstoffmolekül stellt sich in einem Durchflußsystem zwischen erzeugtem und abgepumptem  $\text{H}_2$  ein Gleichgewicht ein. Die Gasaustauschzeit in der Prozeßkammer von ca. 75 s und die Meßzeit von ca. 33,3 s sind lang im Vergleich zur Diffusionszeit in der Prozeßkammer von einigen Millisekunden. Deswegen bilden sich in diesem System keine Partialdruckgradienten von  $\text{H}_2$  aus. Die räumliche Verteilung der  $\text{H}_2$ -Spezies in der

Prozeßkammer bleibt in einem stationären Gleichgewicht. In dieser Weise ist der  $\text{H}_2$ -Partialdruck ebenfalls der Geschwindigkeitskonstanten seiner Bildungsreaktion proportional.

Unter Berücksichtigung dieser Annahmen kann man die Ionenausbeuten von  $\text{H}_2^+$  und  $\text{SiH}^+$  in ein Arrheniusdiagramm auftragen, wodurch man eine Aktivierungsenergie von  $81 \pm 6 \text{ kJ/mol}$  für  $\text{H}_2^+$  und  $73 \pm 8 \text{ kJ/mol}$  für  $\text{SiH}^+$  erhält (Abbildung 7.8). Die so erhal-

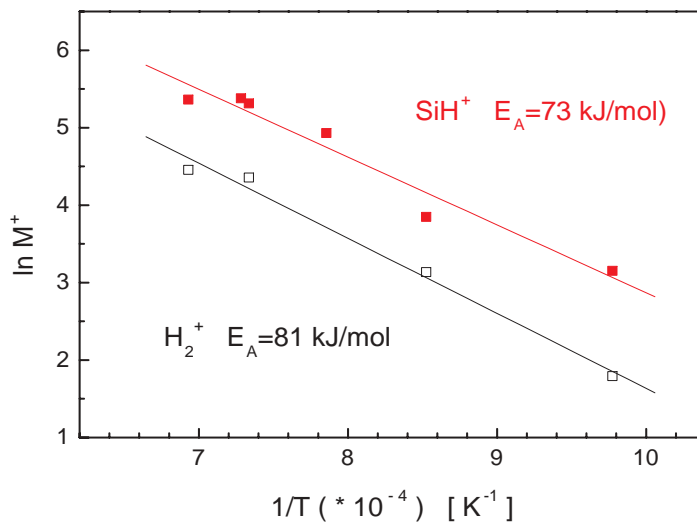


Abbildung 7.8: Arrheniusdarstellung der integrierten Ionenausbeute  $M^+$  für  $m/e = 2$  und  $m/e = 29$  gegen die Si-Stabtemperatur  $T$ . (Werte aus Abbildung 7.5).

tenen Werte der Aktivierungsenergien können innerhalb ihrer Fehlergrenzen als gleich angesehen werden. Die homogene Zersetzungsreaktion von Silan in der Gasphase besitzt dagegen eine Aktivierungsenergie von  $230 \text{ kJ/mol}$  bis  $251 \text{ kJ/mol}$  [6]. Die hier ermittelten Werte sprechen daher für eine oberflächenkatalysierte, heterogene Reaktion [74–77]. Somit werden diese zwei Spezies,  $\text{H}_2$  und Muttermolekül von  $\text{SiH}^+$ , direkt an der heißen Silicioberfläche gebildet, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Bildungsreaktion eine Aktivierungsenergie von etwa  $77 \text{ kJ/mol}$  hat.

Als Entstehungsort für das metastabile Muttermolekül von  $\text{SiH}^+$  (Radikal) wird nach den oben dargestellten Überlegungen die Si-Staboberfläche angenommen. Im TOF-MS können nur diejenigen Radikale erfaßt werden, die vom Si-Stab stoßfrei zur Effusionsblende gelangen. Die Wahrscheinlichkeit hierfür hängt von der Dichte der Stoßpartner und deren Geschwindigkeit (Temperatur) ab. Die Radikale bewegen sich von der Heizstaboberfläche in Richtung Effusionsblende und damit in den Bereich abfallender Temperatur<sup>2</sup> und ansteigender Teilchendichte (Abbildung 7.9).

<sup>2</sup> $T(x)$  in Abbildung 7.9 stammt aus einer theoretischen Betrachtung des Wärmetransportes im Prozeßgas [153]. Als Modell wurde dabei ein zylindrischer Reaktor mit einem Radius von  $0,5 \text{ cm}$  angenommen. Als Radius des Si-Stabes wurde  $0,1 \text{ cm}$  und als Abstand zwischen Si-Draht und Wand  $0,4 \text{ cm}$  gewählt. Die Materialeigenschaften des Gases wurden dabei als temperaturunabhängig vorausgesetzt.

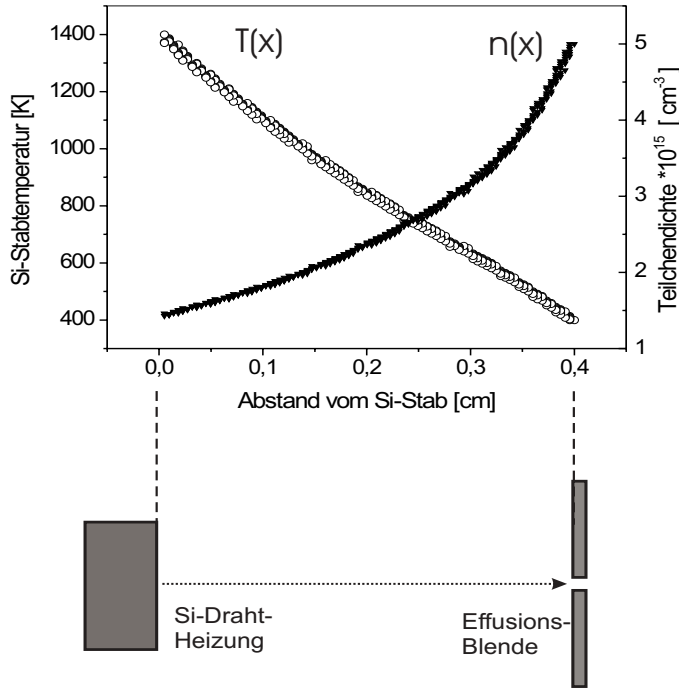


Abbildung 7.9: Schematische Anordnung des Si-Heizstabes und Effusionsblende (unten) mit zugehörigem Temperaturprofil  $T(x)$  und Gasteilchendichte  $n(x)$  berechnet für die Temperaturen 1400 K am Si-Heizstab und 360 K an der Effusionsblende (Abschnitt 7.3.1).

Nun stellt sich die Frage, ob bei Totaldrücken von 0,5 mbar und mit einem anfänglichen Silandruck von 0,38 mbar ein Radikal stoßfrei die Effusionsblende erreichen kann.

Die Zahl der im TOF-MS gemessenen Ionen  $N_R$  von Radikalen ist ihrer Bildungsrate am Si-Stab und damit dem Silandruck  $p$  proportional (für konstante Temperatur) gemäß Gleichung 7.4.

$$N_R = k_2 \cdot p \cdot P \quad (7.4)$$

Mit der Apparatekonstanten  $k_2$  werden alle weiteren Effekte berücksichtigt wie z. B. Transmission der Radikale durch die Molekülstrahlblenden und die Ionenausbeute. Die Wahrscheinlichkeit  $P$  für den stoßfreien Flug der Radikale vom Si-Stab zur Effusionsblende beträgt nach Gleichung 4.10:

$$P = e^{-\beta \cdot p_0} \quad \text{mit:}$$

$$\beta = \frac{\sqrt{2} \cdot \sigma_0 \cdot T_0 \cdot x_{max}}{T_0 - T_w} \cdot \ln \frac{T_0}{T_w}$$

$\beta$  ist eine von den Temperaturen, der Entfernung zwischen der Wand und dem Si-Stab sowie dem Stoßquerschnitt abhängige Konstante. Damit gilt:

$$N_R = k_2 \cdot p \cdot e^{-\beta \cdot p_0} = k_2 \cdot p \cdot e^{-\beta \cdot p \cdot k_1} \quad (7.5)$$

$p_0$  - Silanpartialdruck am Heizstab,

$N_R$  - Zahl der gemessenen Ionen von Radikalen,

$p$  - anfänglicher Silandruck gemessen bei Raumtemperatur (kalter Reaktor),

$k_2$  - Proportionalitätsfaktor (Gerätekonstante).

Dabei wurde der Faktor  $k_1 = p_0/p$  eingeführt, der angibt welcher Anteil von Silan unzersetzt bleibt und als Stoßpartner bzw. Radikalfänger vorhanden ist. Er muß an experimentelle Daten angepaßt werden. Die Anpassung von Gleichung 7.5 an die experimentellen Werte von  $m/e = 29$  in Abbildung 7.7 mit  $k_1 = 0,13$  ist in Abbildung 7.10 gezeigt. Das so

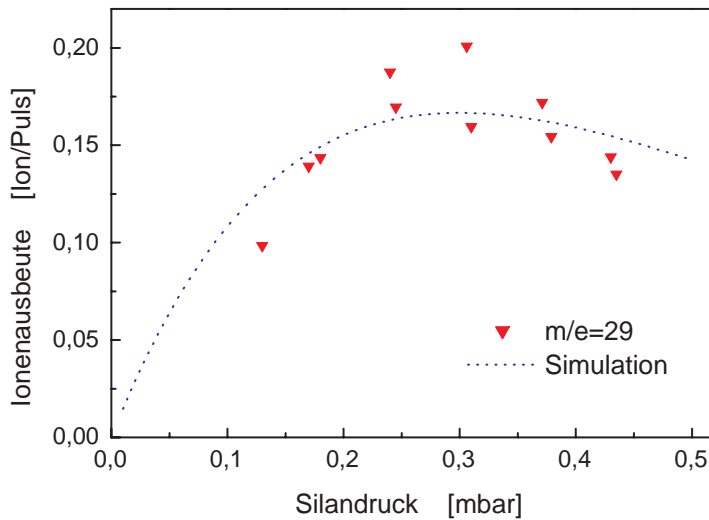


Abbildung 7.10: Experimentelle Ionenausbeuten  $m/e = 29$  (Abbildung 7.7) im Vergleich zur berechneten Ausbeute des metastabilen  $\text{SiH}_2$  an der Effusionsblende (Simulation) als Funktion des anfänglichen  $\text{SiH}_4$ -Druckes.

berechnete Ionensignal  $N_R$  ergibt eine Abhängigkeit (Kurve), die mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Der angepaßte  $k_1$ -Wert von 0,13 bedeutet, daß von dem ursprünglichen Silan ca. 13 % unzerlegt bleibt im Unterschied zu 40 % (Abschnitt 7.3.1). Es ist zu beachten, daß kleine Unsicherheiten im Abstand des Si-Stabes von der Effusionsblende eine relativ große Auswirkung auf die Wahrscheinlichkeit  $P$  haben.

Für das Verständnis der Silanzersetzung auf dem Si-Stab ist es wichtig herauszufinden, welches Muttermolekül sich hinter dem  $\text{SiH}^+$ -Ion verbirgt.

Die thermische Zersetzung von Silan auf heißen Oberflächen wurde in der Literatur [74–77] untersucht, wobei die für diesen Prozeß ermittelte Aktivierungsenergie Werte von 71 kJ/mol bis 84 kJ/mol hat. Sehr wichtig sind dabei die Oberflächentemperatur und der Silandruck. Die heiße Oberfläche ist je nach Temperatur und Silanumsatz vollständig oder unvollständig mit Wasserstoff bedeckt. Diese Passivierung der Oberfläche mit Wasserstoff erschwert die Reaktion von Silanmolekülen aus der Gasphase mit den freien Valenzen der Oberfläche (Si-Oberfläche nach Beginn der Abscheidung).

Zum Mechanismus der Silanzersetzung sind Modelle aufgestellt worden, in denen das Silanmolekül zuerst auf der heißen Oberfläche adsorbiert und sich erst danach zersetzt [76]. Andere Autoren postulieren, daß die Zersetzung schon während des Silan-Stoßes mit der heißen Heizungsoberfläche geschieht [75]. In jedem Fall wird als Produkt molekularer Wasserstoff registriert.

Die Reaktionsschwelle für die Silanzersetzung liegt nach Farnaam et al. [76] auch oberhalb 1000 K. Er postuliert einen Silan-Zersetzungsmechanismus über Silylen zum abgeschiedenem Silicium und molekularem Wasserstoff. Wie aus einem Experiment mit normalem und deuteriertem Silan ( $\text{SiD}_4$ ) hervorgeht, entsteht der molekulare Wasserstoff nicht auf der reaktiven Oberfläche der Si-Heizung aus zwei benachbarten Wasserstoffatomen, sondern wird als  $\text{H}_2$  oder  $\text{D}_2$  von  $\text{SiH}_4$  oder  $\text{SiD}_4$  bzw.  $\text{SiH}_2$  oder  $\text{SiD}_2$  abgespalten. Als Produkt der Pyrolyse hat Farnaam nur molekularen Wasserstoff und kein Radikal im Quadrupol-Massenspektrometer registriert.

Die von Doley et al. [75] untersuchten typischen *hot wire* - Reaktionen und das von ihnen aufgestellte Modell stellt eine Reaktion des Silans mit der heißen Oberfläche dar, die zu  $\text{SiH}_3$ - und H-Radikalen als Hauptprodukten führt. Allerdings hat er bei ca. 50 mal kleineren Silan-Drücken (von ca. 10 mTorr) als in der vorliegenden Arbeit und bei deutlich höheren Temperaturen von ca. 1700 bis 1800 K gearbeitet. Aufgrund dessen war die Oberfläche der Wolframheizung nicht vollständig mit Wasserstoff passiviert und deswegen extrem reaktiv. Bei diesen Temperaturen war die Siliciumabscheidung auf der Heizungsoberfläche aufgrund des höheren Si-Dampfdruckes erschwert und die Siliciumatome verdampften viel leichter. Der molekulare Wasserstoff war aufgrund der Temperatur teilweise dissoziiert [81] und als  $\text{H}^+$  nachweisbar. Je nach Temperatur und Passivierungsgrad verdampfen die Radikale oder es bildet sich eine Si-Schicht auf der Oberfläche.

P. Ho et al. simulierte [57] die Silanzersetzung auf einer Heizungsoberfläche bei Temperaturen zwischen 900 K und 1500 K. Mit Wasserstoff als Inertgas, der die Gasphasenreaktionen hemmt, sollte nur ein Produkt entstehen, das Silylen ( $\text{SiH}_2$ ).

In der vorliegenden Arbeit liegt die Si-Stabtemperatur maximal bei 1500 K. Offene Valenzen und H-Atome auf der Oberfläche sind bei diesen Temperaturen und erheblich höheren  $\text{SiH}_4$ -Drücken (0,38 mbar  $\text{SiH}_4$ ) als bei Doley (0,01 mbar) nicht zu erwarten. Unter diesen Prozeßbedingungen folgt die Silanzersetzung auf der Si-Oberfläche dem molekularen Mechanismus von Farnaam et al.. Demzufolge werden als  $\text{SiH}_4$ -Zersetzungsprodukte das  $\text{SiH}_2$  ( $\text{SiH}^+$ ) und das  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2^+$ ) gebildet.

Dieselben Spezies entstehen als Primärprodukte bei der thermischen Silanzersetzung in der Gasphase. Daher erscheint es sinnvoll, die mit dem Si-Heizstab erhaltenen Ergebnisse mit den in den letzten Jahren in der Arbeitsgruppe gewonnenen Erkenntnissen zur Gasphasenpyrolyse von Silan zu vergleichen. Das für die Silanzersetzung angewendete Modell [80] betrachtet die Zusammensetzung der Gasphase unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen im Temperaturbereich von 200 bis 2000 K. Die Bildung von festem Silicium als thermodynamisch günstigste Reaktion wird dabei explizit ausgeschlossen. Unter diesen Randbedingungen spielen folgende Reaktionen und Spezies eine wichtige Rolle:

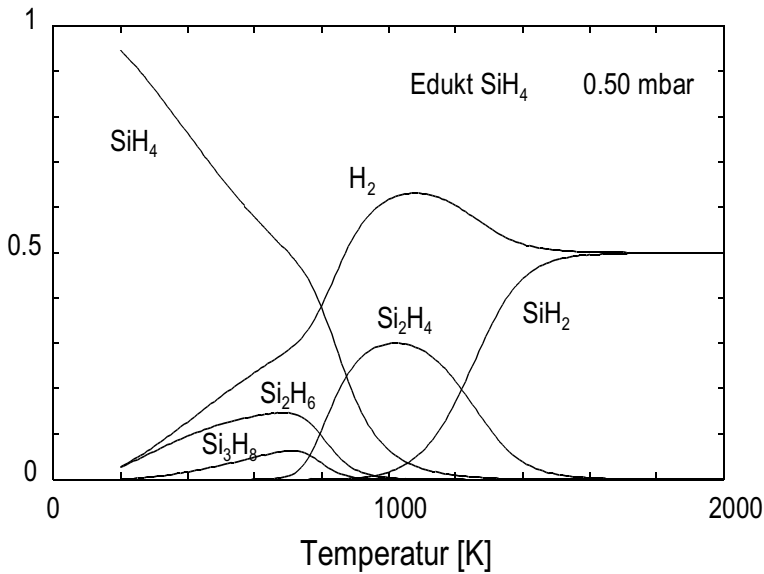


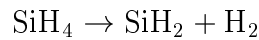
Abbildung 7.11: Berechnete Gaszusammensetzung (Molenbrüche) im thermodynamischen Gleichgewicht als Funktion der Temperatur ausgehend von 0,5 mbar Silan als Edukt (vgl. Text)



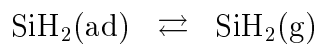
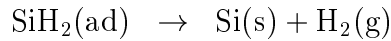
Die damit berechnete, temperaturabhängige Gaszusammensetzung mit 0,5 mbar Silan als einzigem Edukt ist in Abbildung 7.11 dargestellt. Die Silan-Zersetzungsprodukte kann man auf folgende Gruppen verteilen: Stabile Spezies wie Disilan, die bei tiefen Temperaturen existieren können und metastabile Spezies (Radikale) wie Disilen ( $\text{Si}_2\text{H}_4$ ) und Silylen ( $\text{SiH}_2$ ), die nur bei hohen Temperaturen vorhanden sind. Der molekulare Wasserstoff ist in einem breiten Temperaturbereich stabil.

Der in dieser Arbeit mit der Si-Stabheizung erfaßte Temperaturbereich liegt in einem zentralen Bereich der in der Abbildung 7.11 dargestellten Temperaturen: Zwischen 1100 K und 1500 K. Die experimentellen Resultate zeigen als gasförmige Produkte den molekularen Wasserstoff, Disilan und Silylen ( $\text{SiH}_2$ ). Der temperaturabhängige Verlauf der Signalintensität von  $\text{SiH}^+$  (Abbildung 7.5) ist mit dem Verlauf des  $\text{SiH}_2$ -Radikals in der Abbildung 7.11 nahezu identisch. Im Massenspektrum ist aber keine metastabile Spezies mit zwei Siliciumatomen, entsprechend dem Disilen  $\text{Si}_2\text{H}_4$ , beobachtet worden. Stattdessen beobachtet man aber gleichzeitig eine Tieftemperaturspezies Disilan ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) und eine Hochtemperaturspezies Silylen ( $\text{SiH}_2$ ). Dieser scheinbare Widerspruch wird im folgenden, bei den einzelnen Reaktionsschritten der Silanzersetzung diskutiert.

1. Beim Auftreffen des Silanmoleküls auf die heiße Si-Stab-Oberfläche entsteht im ersten Schritt Silylen und Wasserstoff.

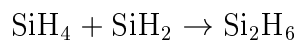


2. Im zweiten Schritt gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder zersetzt sich das gebildete Silylen weiter zu Silicium und Wasserstoff oder es desorbiert von der Oberfläche in die Gasphase.



In den meisten Fällen läuft die erste Reaktion ab. Etwa 40% des Silans wird auf dem Heizstab als Si abgeschieden (Abschnitt 7.3.1). Die zweite Reaktion passiert eher selten (3 bis 6 % des Silans wird zu  $\text{SiH}_2$  umgesetzt, vergleiche Abschnitt 7.3.3). In dieser Weise initiiert das desorbierte Silylen weitere Reaktionen in der Gasphase.

3. Als Stoßpartner steht im Überschuß Silan zur Verfügung.



Das gebildete Disilan kann sich in den kälteren Regionen der 3 Liter großen Prozeßkammer anreichern. Mit dem ArF-Laser wird Disilan sehr empfindlich (Resonanz) nachgewiesen (Abbildung 7.1).

4. Von den auf der Si-Staboberfläche gebildeten Silylen-Radikalen erreichen einige (bis 40 %) die 4 mm entfernte Effusionsblende. Die stationäre Konzentration von metastabilem Silylen in der Gasphase ist sehr klein. Etwa bei jedem zehnten Laserpuls wurde ein  $\text{SiH}^+$ -Ion im verwendeten Aufbau (TOF-MS) registriert.
5. Die Prozeßführung mit einer hohen Temperatur am Si-Stab und tiefen Temperatur an der Blende verursacht Nichtgleichgewichtsbedingungen in der Gasphase. Deswegen kann gleichzeitig das Silylen nach einem stoßfreien Flug von der heißen Oberfläche und das in kälteren Regionen der Kammer angereicherte, stabile Disilan beobachtet werden.
6. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Disilen ( $\text{Si}_2\text{H}_4$ ) aus zwei  $\text{SiH}_2$ -Radikalen ist äußerst gering. Die  $\text{Si}_2\text{H}_4$ -Bildung aus  $\text{Si}_2\text{H}_6$  konkurriert auf der Si-Staboberfläche mit der Zersetzung zu  $\text{SiH}_4$  und  $\text{SiH}_2$  bzw. zu 2  $\text{Si}(\text{s})$  und 3  $\text{H}_2(\text{g})$ .

### 7.3.4 Massenbilanz für Silicium

Während der Silanpyrolyse findet auf dem 0,4 cm von der Heizung entfernten Glassubstrat eine Abscheidung von amorphem Silicium (a-Si:H) statt. Dabei kommt nur das



$\text{SiH}_2$ -Radikal als schichtbildende Spezies in Frage. Die anderen Pyrolyseprodukte wie Wasserstoff und Disilan können alleine keine Schicht auf dem ungeheizten Substrat (360 K) bilden. Aus der Schichtdicke und der Prozeßdauer wurde eine mittlere Abscheiderate von ca. 0,1 nm/s bestimmt. Mit der angenommenen a-Si:H-Dichte von 2,2 g/cm<sup>3</sup> [154] ist es möglich, aus der Abscheiderate den erforderlichen  $\text{SiH}_2$ -Teilchenfluß zu berechnen. Er beträgt  $5 \cdot 10^{14} \text{ SiH}_2/(\text{cm}^2 \text{ s}^1)$ .

$\text{SiH}_2$ -Radikale, die die Effusionsblende durchqueren, gelangen im Molekülstrahl in die Ionisierungszone des TOF-MS. Mit der Kenntnis der Teilchenflüsse, Abmessungen (Durchmesser und Länge) der Ionisierungszone und Geschwindigkeit der Teilchen kann man die Zahl der  $\text{SiH}_2$ -Teilchen in der Ionisierungszone des TOF-MS berechnen. Bei einem Volumen der Ionisierungszone von ca. 0,1 cm<sup>3</sup>, der mittleren  $\text{SiH}_2$ -Geschwindigkeit von 990 m/s (bei  $T = 1443 \text{ K}$ ) und einem Teilchenfluß von  $2,5 \cdot 10^{11} \text{ SiH}_2$  pro Sekunde durch die Effusionsblende bekommt man ca. 100  $\text{SiH}_2$ -Radikale in die Ionisierungszone des TOF-MS. Die Zahl der vorhandenen Radikale ist also sehr klein. Bei Zweiphotonen-Ionisierung mit 10 mJ pro KrF-Laserpuls und geschätzten Absorptionsquerschnitten von  $10^{-18} \text{ cm}^2$  für beide Absorptionsschritte beträgt die grob abgeschätzte Ionisierungs-Wahrscheinlichkeit ca. 0,003. Wenn man die Transmission der Ionen durch das Flugrohr mit dem Faktor 0,5 und MCP-Verluste mit ca. 0,6 berücksichtigt, reduziert sich nochmals die Zahl der Radikale, die als Ionen nachgewiesen werden können. Die Schlußfolgerung davon ist, daß lediglich bei jedem zehnten Laserpuls ein  $\text{SiH}^+$ -Ion nachgewiesen werden kann. Diese Abschätzung stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein, da pro 1000 Laserpulse ca. 60-100  $\text{SiH}^+$ -Ionen registriert wurden. Somit ist die gemessene Ausbeute an  $\text{SiH}^+$ -Ionen mit der Zuordnung zum  $\text{SiH}_2$ -Radikal als schichtbildende Spezies im Einklang.

# Kapitel 8

## Vergleichende Diskussion

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem *in situ* - Nachweis von (schichtbildenden) Gasphasenteilchen während PVD- bzw. CVD-Prozessen mittels einer Analysemethode, die auf Molekülstrahltechnik und Flugzeitmassenspektrometrie mit Laserionisierung beruht. Dieses Nachweiskonzept ist verallgemeinerungsfähig und anwendbar auf andere Systeme zur Dünnschichtabscheidung aus der Gasphase.

### *in situ* - Nachweis

Bei den CVD-Prozessen werden im allgemeinen *ex situ* - Untersuchungen an den Dünnschichten durchgeführt, in dem man die Abscheideparameter (Temperatur, Druck, Durchflußgeschwindigkeit, etc.) variiert und ihre Wirkung auf die Schichteigenschaften (Schichtdicke, Leitfähigkeit, etc.) berücksichtigt. Wenige *in situ* - Untersuchungen an der wachsenden Si-Dünnschicht wurden z.B. mittels Ellipsometrie [155], IR-Spektroskopie [156] usw. durchgeführt. Diesen Methoden ist gemeinsam, daß wichtige Zwischenschritte wie z.B. Gasphasenreaktionen, Transport der Teilchen an die Schicht usw. vernachlässigt werden [30].

Die hier angewendete Analysenmethode ermöglicht maximale Information über die auf die Dünnschichtoberfläche einwirkende Gasphasenspezies. Seit vielen Jahren gibt es Bemühungen, die Gasphasenreaktionen bei der Dünnschichtabscheidung zu verstehen. Ein *in situ*-Nachweis der bei Plasma-CVD entstandenen Radikale wurde in einem mit LIF untersuchten Molekülstrahl in [157] dargestellt, allerdings nicht bei typischen Abscheidebedingungen. Die Entnahme einer Gasprobe aus der Gasphase durch eine Kapillare [44] und Überführung zum Massenspektrometer ist keine *in situ* - Methode, weil in der Kapillare die metastabilen, schichtbildenden Teilchen abreagieren. Die Anwendung eines Quadrupolmassenspektrometers (QMS) [60, 61, 75, 131, 150] oder eines TOF-MS [147, 149] zur Untersuchung der Gasphasenprodukte benötigt Drücke, die mit  $< 10^{-5}$  mbar weit unter denen der Abscheidebedingungen sind.

In den CVD-Prozessen ist die Rolle der Radikale sehr bedeutend, aber nicht eindeutig geklärt. Der Nachweis von Radikalen, die zur Schichtbildung beitragen könnten, wurde in der Gasphase mehrmals realisiert (Tabelle 8.1). Die Radikale wurden dabei chemisch (z. B. durch Reaktion des Silans mit Fluor) oder bei Plasma-CVD bzw. CO<sub>2</sub>-Laser-CVD erzeugt. Dabei wurde aber keine Dünnschichtabscheidung durchgeführt oder berücksichtigt. Damit stehen der Entstehungsort und Untersuchungsort der Spezies in unbekannter Beziehung zur Fähigkeit der Spezies, eine Schicht zu bilden. Diese Unsicherheiten führen dazu, daß es bezüglich der schichtbildenden Teilchen mehrere Postulate gibt, aber keine eindeutigen Beweise.

Tabelle 8.1: *Bei Siliciumverbindungen angewendete Nachweismethoden von metastabilen Spezies (ILS – intracavity laser spectroscopy).*

Methode	Radikale	Literatur
LIF	Si, Si <sub>2</sub> , SiH, SiH <sub>2</sub>	[59, 85, 88, 113, 133, 151, 158–160]
REMPI	H, Si, SiH <sub>3</sub> , SiD <sub>3</sub> , SiH <sub>2</sub> , SiH	[63, 64, 151, 161, 162]
ILS	SiH <sub>2</sub> , Si, SiH	[163–165]

## Fortschritte

Bei der Gasprobe, die in der Schichtbildungsebene durch einen effusiven Molekülstrahl entnommen wird, hat man keine Zweifel, daß die dabei gemessenen Radikale die Schicht bauen bzw. beeinflussen. Dieser *in situ* - Nachweis ist mit der hier dargestellten Apparatur realisiert worden. Zu Beginn dieser Arbeit bestand das Analysensystem aus einem Quadrupolmassenspektrometer mit Elektronenstoßionisierung. Der *in situ* - Nachweis war nur für stabile Produkte des CVD-Prozesses möglich, die in genügend hoher Konzentration vorhanden waren. So war die Nachweisgrenze für dieses System auf einen Druck von  $10^{-4}$  mbar in der Prozeßkammer begrenzt. Die erforderliche Empfindlichkeit gegenüber z. B. schichtbildenden Teilchen wurde aus der Abscheiderate (0,1 nm/s) auf den dafür erforderlichen Teilchenfluß ( $5 \cdot 10^{18}$  Si/(s·m<sup>2</sup>)) umgerechnet, was einem Druck von  $10^{-6}$  mbar in der Prozeßkammer entspricht [62].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden das Meßprinzip und vor allem das Analysensystem sowie die Signalaufnahme optimiert. Dadurch war es möglich, eine *in situ* - Analyse der stabilen und metastabilen Spezies durchzuführen. Mit dem Flugzeitmassenspektrometer mit (resonanter) Laserionisierung, sowie mit der Anwendung der Ionenzähltechnik wurden große Fortschritte in der Empfindlichkeit erreicht. Dadurch konnte die Empfindlichkeit der Anlage um den Faktor 100 verbessert werden und bei der Anwendung von REMPI sogar

um den Faktor 1000. Bei vergleichbarer Abscheiderate (0,1nm/s) zu [62] ist es gelungen, die schichtbildenden Teilchen bei einem CVD-Prozeß ( $\text{SiH}_2$ ) und bei einem PVD-Prozeß (Si und  $\text{Si}_2$ ) zu beobachten.

Die hohen Anforderungen an den *in situ* - Nachweis bei CVD-Prozessen ergeben sich aus den sehr kleinen Konzentrationen der Teilchen im effusiven Molekülstrahl und damit an der Meßstelle. Beim CVD-Prozeß befinden sich nur ca. 100  $\text{SiH}_2$ -Teilchen in der Ionenquelle des TOF-MS. Zusätzlich verteilen sich bei der hohen Abscheidetemperatur die mehratomigen Moleküle auf viele Rotations-Schwingungs-Zustände, womit die mit resonantem Laser erfaßbare Molekülanzahl verschwindend klein ist. Es ist aber gelungen die  $\text{Si}_2$ -Moleküle, die in einer um ca. 100-fach kleineren Konzentration als die Si-Atome vorliegen noch eindeutig nachzuweisen.

## Vergleich

Es wurden in dieser Arbeit einige PVD- und CVD-Abscheideprozesse dargestellt und die dabei entstandenen Produkte untersucht. Eine besondere Rolle unter den Produkten spielen metastabile Spezies. Das verdampfte Si bzw.  $\text{Si}_2$  können im PVD-Prozeß im Vakuum ( $10^{-5}$  mbar), wenn Stöße ausgeschlossen sind, selber eine Schicht aufbauen. Bei CVD-Prozessen (0,3 mbar) kann man die Stöße nicht mehr ausschließen, denen die (hoch)reaktiven Radikale unterliegen. Unter den hier dargestellten experimentellen Bedingungen erreicht ein Teil der  $\text{SiH}_2$ -Radikale stoßfrei das Substrat und reagiert dort ab. Als einzige, metastabile Spezies bei den hier dargestellten experimentellen Bedingungen ist Silylen ( $\text{SiH}_2$ ) für die Schichtbildung verantwortlich. Silylen  $\text{SiH}_2$  wird in der Literatur vielfach als schichtbildendes Teilchen ausgeschlossen. Entweder entsteht es in kleineren Konzentrationen als andere Radikale ( $\text{SiH}$  und  $\text{SiH}_3$ ) [152, 159, 164, 166] oder es ist zu weit von dem Substrat entfernt, um es stoßfrei zu erreichen [56, 62]. Deswegen trägt Silylen  $\text{SiH}_2$  aufgrund seiner Reaktivität gegenüber Si-H-Bindungen [86–88, 167] hauptsächlich zu Sekundärreaktionen in der Gasphase bei. Bei hohen Silandrücken verursacht Silylen die Bildung von höheren Silanen, Polysilanen bzw. Pulver. In dieser Arbeit wurde erstmals unter den gegebenen Prozeßbedingungen Silylen ( $\text{SiH}_2$ ) als schichtbildendes Teilchen nachgewiesen.

Eine Abscheidung aus der Gasphase wurde sowohl im Falle der Si-Verdampfung aus der Si-Staboberfläche als auch bei der Silan-Pyrolyse beobachtet. Die auf dem Substrat abgeschiedenen Schichten hatten je nach Abscheideprozeß verschiedene Eigenschaften (Tabelle 8.2). Das Substrat stellt jedoch nicht die einzige meßbare Abscheidestelle dar. Bei der Silanzersetzung nimmt während des Prozesses die Masse des Si-Stabes zu, weil sich Silicium von dem zersetzten Silan auf der heißen Oberfläche abscheidet. Ein Großteil des

durch die Prozeßkammer fließenden Silan (40%) wurde als Silicium auf dem Si-Stab abgeschieden. Die Abscheiderate auf dem heißen Si-Stab (1400 K) war ca. 350 mal höher als auf dem kalten, 4 mm entfernten Substrat (360 K).

Tabelle 8.2: *Angewendete Si-Abscheidemethoden und schichtbildende Spezies.*

Prozeß	Dünnschicht	Abscheiderate	schichtbildende Teilchen	andere Produkte
PVD	kristallin	0,4 nm/s	Si, Si <sub>2</sub>	Si-N-Verbindungen
CVD	amorph	0,1 nm/s	SiH <sub>2</sub>	1) Si auf dem Si-Stab 2) Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub>

Bei den gewöhnlichen *hot wire* - Experimenten laufen auf der Si-Staboberfläche und in der Gasphase ganz andere Prozesse als bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Siliciumstab ab. Ein Wolfram- bzw. Tantaldraht wird elektrisch bis über 2000 K geheizt. Unter diesen Bedingungen entstehen auf der heißen Oberfläche als Primärprodukte Si- und H-Radikale. Es bilden sich auch Wolframsilicide, die bei Langzeitbetrieb zur Zerstörung des Drahtes führen. Die Wolfram- bzw. Tantalatome können als Verunreinigung in die Dünnschicht eingebaut werden. Der Siliciumstab stellt eine neue, universelle Quelle für Si und Si<sub>2</sub>-Teilchen dar, weil seine Oberfläche ab ca. 1500 K frei von Verunreinigungen (Oxide, Nitride usw.) ist. In der Silanatmosphäre fungiert der Silicium-Stab als eine Heizung zur thermischen Silanzersetzung. Die in dieser Arbeit erzielten Resultate zum Si-Stab als Heizung für SiH<sub>4</sub> können wegen den unterschiedlichen experimentellen Bedingungen (Si-Stabtemperatur, Silandruck) nicht auf andere Pyrolyse- oder *hot wire* - Methoden verallgemeinert werden. Deswegen stehen die erhaltenen Ergebnisse auch nicht im Widerspruch zur Literatur.

# Kapitel 9

## Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden ausgewählte PVD- und CVD-Prozesse bei der Silicium-Dünnschichtabscheidung untersucht. Hierzu wurde ein effizientes und allgemein anwendbares *in situ* - Gasanalyse-Konzept mit effusivem Molekülstrahl, Flugzeitmassenspektrometer, (resonanter) Laserionisierung und Ionenzähltechnik realisiert (Abbildung 3.2, Kapitel 3). Die untersuchten Teilchen wurden stoßfrei mit dem effusiven Molekülstrahl aus der Prozeßkammer vom Ort der Dünnschichtabscheidung in die Ionenquelle des Massenspektrometers in der Analysenkammer transportiert. Dort wurden sie mit einem Excimerlaserstrahl (ArF, KrF, XeF) ionisiert bzw. für REMPI mit einem Farbstofflaserstrahl resonant angeregt und mit dem KrF-Laserstrahl ionisiert. Die hohe Empfindlichkeit und Selektivität der Gasanalytik erlaubte, auch metastabile Gasphasenspezies zu erfassen.

Ein aus einem Si-Wafer geschnittener, elektrisch geheizter Si-Stab wurde im Vakuum ( $10^{-5}$  mbar) als effiziente und einfach bedienbare Si- und Si<sub>2</sub>-Quelle sowie in einer SiH<sub>4</sub>-Atmosphäre (0,1-1 mbar) als Heizung zur heterogenen Silanpyrolyse verwendet. Die dabei auf der Si-Staboberfläche erzielbare Temperatur konnte mit Hilfe eines Glühdrahtpyrometers zwischen 900 K und 1550 K reguliert werden.

Beim PVD-Prozeß wurden als metastabile Verdampfungsprodukte des Si-Stabes Si-Atome und Si<sub>2</sub>-Moleküle zustandsselektiv mittels resonanter Photoionisierung (REMPI[1+1]) nachgewiesen (Kapitel 5). Hierzu wurden 6 Übergänge ( $3p^3P - 4s^3P$ ) des Si-Atoms in dem Wellenlängenbereich von  $251 \pm 2$  nm genutzt (Abbildung 5.6). Außerdem wurden Si<sub>2</sub>-Moleküle über 3 ausgewählte Rotationslinien des vibronischen Überganges  $H^3\Sigma_u^-(v' = 5) \leftarrow X^3\Sigma_u^-(v'' = 0)$  ionisiert (Abbildung 5.9). Aufgrund der hohen Temperatur von  $T = 1500$  K war die Besetzung der ausgewählten Rotationszustände gering und das Signal-Rausch-Verhältnis klein (2-4 bei 1000 Laserpulsen pro Wellenlängenschritt). Die ermit-

telte Aktivierungsenergie von 575 kJ/mol für die Verdampfung der Si<sub>2</sub>-Moleküle aus der Si-Staboberfläche (Abbildung 5.11) stimmt mit den Literaturwerten (564,8 kJ/mol [128] und 559,6 kJ/mol [131]) gut überein. Neben Si und Si<sub>2</sub> wurden bei 1300 K bis 1500 K heißem Si-Stab auch Silicium-Stickstoff-Verbindungen gefunden (Si<sup>+</sup> bzw. N<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen und Si<sub>2</sub>N<sup>+</sup>-Ionen). In Abhängigkeit von der Richtung der Temperaturänderung (ansteigend oder abfallend) erscheinen die Signalmaxima mit KrF-Laserionisierung bei 1425 K oder 1350 K (Abbildung 5.13). Diese Hysterese wird erklärt durch eine unterschiedliche Bedeckung der Staboberfläche mit einer Oxidhaut.

Beim CVD-Prozeß wurden stabile und metastabile Zersetzungsprodukte bei der Pyrolyse von Silan mit einem Si-Stab untersucht (Kapitel 7). Die ermittelte Aktivierungsenergie von ca. 77 kJ/mol (Abbildung 7.8) zeigt, daß die Silanzersetzung auf der heißen Si-Staboberfläche und nicht in der Gasphase stattfindet, in der die Aktivierungsenergie um den Faktor 3 höher ist und 250 kJ/mol beträgt [6]. Als Hauptprodukt der Reaktion entsteht molekularer Wasserstoff, wobei 40% vom Silan sich als Silicium auf dem Heizstab abscheidet. Außerdem wurde eine metastabile Spezies ( $m/e = 29$ , SiH<sup>+</sup>-Ion) registriert und dem Radikal Silylen SiH<sub>2</sub> zugeordnet (Abschnitt 7.3.3). Als Primärreaktion in dem untersuchten System wird die molekulare Fragmentierung des Silans zu Silylen SiH<sub>2</sub> und Wasserstoff H<sub>2</sub> angenommen. Dieser Zersetzungsmechanismus ergibt sich aus der mit Wasserstoff passivierten Si-Oberfläche und durch die um 300 K bis 500 K tiefere Si-Stabtemperatur als bei den typischen *hot wire* - Bedingungen. Deswegen sind die hier erfassten Zersetzungsprodukte (SiH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) andere als bei typischen *hot wire* - Prozessen (Si-, H- und SiH-Radikale) [75], wo auf dem Draht eine katalytische Silanzersetzung in Atome stattfindet.

Ein Teil der Silylenradikale (SiH<sub>2</sub>) reagiert in der Gasphase mit Silan und bildet Disilan, was mit ArF-Laserionisierung nachgewiesen wurde (Abschnitt 7.3.2). Zwischen dem Si-Stab und der Effusionsblende (Substrat) existiert ein Temperaturgradient von etwa 1100 K (Abbildung 7.9 im Abschnitt 7.3.3). Dadurch können die Hochtemperaturspezies SiH<sub>2</sub> und die Tieftemperaturspezies Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> gleichzeitig beobachtet werden. Ein Teil von SiH<sub>2</sub> erreicht bei den hier beschriebenen experimentellen Bedingungen stoßfrei das Substrat und bildet dort die a-Si:H-Schicht. Die gemessene Abscheiderate der a-Si:H-Schicht auf dem Substrat beträgt ca. 0,1 nm/s und entspricht der abgeschätzten SiH<sub>2</sub>-Produktionsrate auf dem Stab (3-6% des Silans). Damit ist Silylen (SiH<sub>2</sub>) ein schichtbildendes Teilchen bei den hier beschriebenen experimentellen Bedingungen.

## Ausblick

Die hier beschriebene Apparatur und die Nachweismethode REMPI-TOF-MS im effusiven Molekülstrahl hat vielfältige Anwendungsmöglichkeiten vor allem in der Grundlagenforschung z.B. bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen auf der molekularen Ebene.

Die Konzentration der in der Prozeßkammer erzeugten metastabilen Spezies ist bei den CVD-Prozeßen sehr klein (unter  $10^{-5}$  mbar). Daraus resultiert ein Partialdruck in der Analysenkammer von ca.  $10^{-12}$  mbar und eine Teilchendichte von 20 bis 30 Teilchen pro  $\text{mm}^3$ . Eine vereinfachte REMPI-Gasanalytik, die gleich hinter der Effusionsblende durchgeführt würde, liefert einen  $10^4$  höheren Teilchenfluß als in der Ionenquelle des TOF-MS. Die am Anfang des Molekülstrahls resonant erzeugten Ionen könnten mittels Elektroden abgezogen und als Strom gemessen werden. Dabei würde man auf das Massenspektrometer verzichten, wenn zuvor die Natur der resonant ionisierten Teilchen ermittelt würde (z.B. in aufwendigen REMPI-TOF-MS-Versuchen).

Um die Teilchenzahl im Molekülstrahl zu vergrößern und gleichzeitig die Effusionsbedingungen einzuhalten, kann man zwischen Prozeßkammer und differentieller Pumpstufe eine Blende mit 8 Löchern (Locharray) einbauen. Für die vorhandenen Saugleistungen der Pumpen vergrößert sich damit der Teilchenfluß sowie die Zahl der Teilchen in der Ionisierungszone des TOF-MS ca. um den Faktor 8, ohne daß die Effusionsbedingungen verletzt sind (Stöße in der Effusionsblende).

Weitere Fortschritte sind zu erzielen mit der Verwendung von Lasern, die mit höherer Wiederholrate als 10 Hz arbeiten. Davon kann man mehrfach profitieren.

- Der vorhandene Ionenzähler kann bei der Aufnahme eines Massenspektrum bis Masse  $m/e = 360$  maximal mit ca. 580 Hz betrieben (getriggert) werden. Bei dieser Wiederholrate kann man innerhalb von 1 Stunde Durchstimmzeit mit Aufnahme von jeweils 1000 Laserpulsen pro Massenspektrum (mit 2 pm Schrittweite) einen ca. 50 mal größeren Bereich durchstimmen als bei den jetzigen 10 Hz, d.h. 3600 pm Spektralbereich im Gegensatz zu 70 pm. Das ist ein Vorteil insbesondere bei spektroskopisch noch unbekannten Spezies, zu denen es nur theoretische Rechnungen ohne experimentelle Bestätigung gibt z.B. Disilen ( $\text{Si}_2\text{H}_4$ ).

Mit modernen, schnellen Geräten anstelle des jetzigen Ionenzählers kann man sogar Laser mit mehreren kHz Repetitionsrate verwenden (entsprechend der längsten Flugzeit von  $30 \mu\text{s}$ . Bei den gemessenen Massenspektren erscheinen Restvakuum-Ionen bis ca.  $m/e = 360$ , was einer Flugzeit von  $30 \mu\text{s}$  entspricht).



- Alternative Verbesserungen (um den Faktor 10) bezüglich des Signal-Rausch-Verhältnisses werden erreicht, wenn für ein Massenspektrum die Ionensignale statt von jetzigen 1000 Laserpulsen von 100000 Laserpulsen aufaddiert werden. Um dieses Signal-Rausch-Verhältnis mit den jetzigen Lasern (10 Hz) zu erreichen, müßte man für 70 pm Durchstimmbereich mit 2 pm Schrittweite fast 100 Stunden messen, was die Lebensdauer des glühenden Siliciumstabes um den Faktor 25 übersteigt. Bei Lasern mit der Repetitionsrate von 580 Hz verkürzt sich die Zeit auf weniger als 2 Stunden. Mit kHz Wiederholrate ist die Aufnahmezeit letztendlich innerhalb Minuten vorstellbar.

Der Einsatz von ps- bzw. fs- statt von ns-Laserpulsen wird die Fragmentierung der Moleküle während des Ionisierungsvorgangs deutlich unterdrücken. Das kann die Interpretation der Massenspektren und Zuordnung der Ionen zu neutralen Spezies erleichtern.

Ein abstimmbarer Laser mit variabler Linienbreite für den resonanten Anregungsschritt führt zur zusätzlichen Flexibilität und Verbesserung der Empfindlichkeit der Apparatur.

Das *in situ* - Nachweiskonzept mit resonanter Photoionisierung ist dank seiner Selektivität und hohen Empfindlichkeit verallgemeinerungsfähig auf viele Gasphasensysteme. Die analytische Anwendung der 3-D-Massenspektrometrie mit (zukünftigen) kompakten Festkörperlaser mit hohen Wiederholraten kann in allen Gebieten, die einen selektiven und empfindlichen Nachweis erfordern wie z. B. Atmosphärenchemie, Abgasuntersuchung, Verbrennungsdiagnostik und Isotopentrennung, erfolgreich angewendet werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] H. O. Pierson. *Handbook of chemical vapor deposition. Principles, technology and applications*. Noyes, Park Ridge, 1992.
- [2] P. C. Taylor, M. J. Thompson, P. G. LeComber, Y. Hamakawa, and A. Madan. *Amorphous Silicon Technology-1990. Mat. Res. Soc., Symp. Proc. Vol. 192*. MRS Pittsburgh, 1990.
- [3] A. J. Moulson and J. M. Herbert. *Electroceramics*. Chapman and Hall, London, 1990.
- [4] V. E. Borisenko, A. B. Filonov, S. V. Gaponenko, and V. S. Gurin. *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Rev. to Nanomeeting*. World Scientific, Singapore, 1999.
- [5] I. W. Boyd and R. B. Jackman. *Photochemical processing of electronic materials*. Academic, London, 1992.
- [6] H. Stafast. *Appl. Phys. A*, **45**:93, 1988.
- [7] S. Tsuda, S. Saki, and S. Nakano. *Appl. Surf. Sci.*, **113/114**:734, 1997.
- [8] R. A. Street. *Hydrogenated amorphous silicon*. Cambridge University Press, 1991.
- [9] K. Takahashi and M. Konagai. *Amorphous silicon solar cells*. Academic, Oxford, 1986.
- [10] J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky. *The Physics of hydrogenated amorphous silicon, I and II, Topics Appl. Phys. 55 and 56*. Springer, Berlin, 1984.
- [11] J. I. Pankove. *Hydrogenated amorphous silicon, Semiconductors and semimetals 21*. Academic, Orlando, 1984.
- [12] G. Winterling. *Physik in unserer Zeit*, **16**:50, 1985.
- [13] H. Fritzsche. *Amorphous silicon and related materials*. World Scientific, Singapore, 1989.

- [14] H. Stafast and J. R. Huber. *Chimia*, **38**:1, 1984.
- [15] G. Andrä, F. Falk, H. Stafast, and E. Witkowicz. *Abschlußbericht zum DFG-Projekt STA 465/1-1,2*, 2001.
- [16] W. C. Wiley and I. H. McLaren. *Rev. Sci. Instr.*, **26**:1150, 1955.
- [17] W. Gohl. Dissertation, Universität Gießen, 1986.
- [18] S. Kaesdorf. *Bedienungsanleitung fuer Flugzeitmassenspektrometer RTF10*, 1998.
- [19] T. Bergmann, T. P. Martin, and H. Schaber. *Rev. Sci. Instr.*, **60**:347, 1989.
- [20] C. J. Kreher, R. T. Carter, and J. R. Huber. *J. Chem. Phys.*, **110**:3309, 1999.
- [21] R. Zimmermann, H. J. Heger, A. Kettrup, and U. Boesl. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **11**:1095, 1997.
- [22] N. Erdmann, G. Herrmann, G. Huber, S. Kohler, J. V. Kratz, A. Mansel, M. Nunne-  
mann, G. Passler, N. Trautmann, A. Turchin, and A. Waldek. *Fresenius J. Analyt.  
Chem.*, **359**:378, 1997.
- [23] G. S. Hurst, M. G. Payne, S. D. Kramer, and J. P. Young. *Rev. Mod. Phys.*, **51**:767,  
1979.
- [24] K. Bergmann, R. T. Carter, G. E. Hall, and J. R. Huber. *J. Chem. Phys.*, **109**:474,  
1988.
- [25] A. M. Glaß. Dissertation, Universität Jena, 2000.
- [26] A. H. Zewail. *Angew. Chem.*, **112**:2689, 2000.
- [27] H. Stafast and J. R. Huber. *Chimia*, **36**:109, 1982.
- [28] K. Kleinermanns and J. Wolfrum. *Angew. Chem.*, **99**:38, 1987.
- [29] R. Zimmermann, H. J. Heger, C. Yeretizian, H. Nagel, and U. Boesl. *Rapid Com-  
munications in Mass Spectrometry*, **10**:1975, 1996.
- [30] H. Stafast. *Angewandte Laserchemie. Verfahren und Anwendungen*. Springer, Ber-  
lin, 1993.
- [31] M. L. Hitchman and K. F. Jensen. *Chemical Vapor Deposition. Principles and  
Applications*. Academic, London, 1993.
- [32] J. M. Jasinski, B. S. Meyerson, and B. A. Scott. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **38**:109,  
1987.

- [33] J. E. Mahan. *Physical Vapor Deposition of Thin Films*. John Wiley, New York, 2000.
- [34] D. Bäuerle. *Laser Processing and Chemistry*. Springer, Berlin, 2. edition, 1996.
- [35] D. M. Tanenbaum, A. L. Laracuenta, and A. Gallagher. *Appl. Phys. Lett.*, **68**:1705, 1996.
- [36] K. Maeda, A. Kuroe, and I. Umezu. *Phys. Rev.*, **B 51**:10635, 1995.
- [37] W. A. P. Claassen. *Thin Solid Films*, **168**:89, 1989.
- [38] Z. M. Qian, A. Van Ammel, H. Michiel, J. Nijs, and R. Mertens. *J. Appl. Phys.*, **68**:143, 1990.
- [39] K. F. Feenstra, R. E. I. Schropp, and W. F. Van der Weg. *J. Appl. Phys.*, **85**:6843, 1999.
- [40] M. Heintze, R. Zedlitz, H. N. Wanka, and M. B. Schubert. *J. Appl. Phys.*, **79**:2699, 1996.
- [41] A. Masuda, C. Niikura, Y. Ishibashi, and H. Matsumura. *Sol. Energy Mat. & Solar Cells*, **66**:259, 2001.
- [42] R. E. I. Schropp, P. F. A. Alkemade, and J. K. Rath. *Sol. Energy Mat. & Solar Cells*, **65**:541, 2001.
- [43] H. Stafast, F. Falk, and G. Mollekopf. Abschlußbericht für das BMFT, FKZ 0328965A. Technical report, Battelle-Institut e.V., Frankfurt am Main, 1993.
- [44] P. Hess. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 10**:239, 1992.
- [45] M. Meunier, J. H. Flint, J. S. Haggerty, and D. Adler. *J. Appl. Phys.*, **62**:2812, 1987.
- [46] R. Bilenchi, I. Gianinoni, M. Musci, R. Murri, and S. Tacchetti. *Appl. Phys. Lett.*, **47**:279, 1985.
- [47] P. Gonzalez, M. D. Fernandez, B. Leon, and M. Perez-Amor. *Proc. Soc. Photo-Opt. Instr. Eng. (SPIE)*, **1022**:97, 1988.
- [48] I. Gianinoni and M. Musci. *J. Non-Cryst. Solids*, **77-78**:743, 1985.
- [49] E. Golusda, P. Hessenthaler, G. Mollekopf, and H. Stafast. *Appl. Surf. Sci.*, **69**:258, 1993.
- [50] R. Henck, C. Fuchs, and E. Fogarassy. *J. Appl. Phys.*, **79**:2259, 1996.

- [51] H. Karstens, J. Knobloch, A. Winkler, A. Pusel, M. Barth, and P. Hess. *Appl. Surf. Sci.*, **86**:521, 1995.
- [52] T. Shirafuji, S. Nakajima, Y. F. Wang, T. Genji, and K. Tachibana. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**:1546, 1993.
- [53] P. Jutzi. *Chem. Rev.*, **86**:983, 1986.
- [54] J. Dahlhaus, P. Jutzi, H. J. Frenck, and W. Kulisch. *Adv. Mater*, **5**:377, 1993.
- [55] J. S. Francisco, S. A. Joyce, J. I. Steinfeld, and F. Walsh. *J. Phys. Chem.*, **88**:3098, 1984.
- [56] T. R. Dietrich. Dissertation, Universität Frankfurt am Main, 1991.
- [57] P. Ho, M. E. Coltrin, and W. G. Breiland. *Springer Series Chem. Phys.*, **39**:515–525, 1984.
- [58] A. Kono, S. Hirose, K. Kinoshita, and T. Goto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**:4588, 1998.
- [59] M. Nemoto, A. Suzuki, H. Nakamura, K. Shibuya, and K. Obi. *Chem. Phys. Lett.*, **162**:467, 1989.
- [60] W. Ahmed and E. Ahmed. *Surface and Coatings Technology*, **57**:91, 1993.
- [61] K. Hiraoka, J. Katsuragawa, and A. Minamitsu. *Chem. Phys. Lett.*, **267**:580, 1997.
- [62] G. Mollekopf. Dissertation, Universität Heidelberg, 1993.
- [63] R. D. Johnson III and J. W. Hudgens. *Chem. Phys. Lett.*, **141**:163, 1987.
- [64] R. M. Robertson and M. J. Rossi. *J. Chem. Phys.*, **91**:5037, 1989.
- [65] J. Makowe, O. V. Boyarkin, and T. R. Rizzo. *J. Phys. Chem. A*, **104**:11505, 2000.
- [66] H. Egenolf. Dissertation, Universität Gießen, 1998.
- [67] D. E. Milligan and M. E. Jacox. *J. Chem. Phys.*, **52**:2594, 1970.
- [68] B. A. Scott, R. M. Plecenik, and E. Simonyi. *Appl. Phys. Lett.*, **39**:73, 1981.
- [69] A. Madan and S. Morrison. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **55**:127, 1998.
- [70] E. C. Molenbroek, A. H. Mahan, and A. Gallagher. *J. Appl. Phys.*, **82**:1909, 1997.
- [71] P. Brogueira, J. P. Conde, S. Arekat, and V. Chu. *J. Appl. Phys.*, **79**:8748, 1997.
- [72] K. Abe, T. Tsushima, M. Ichikawa, A. Yamada, and M. Konagai. *J. Non-Cryst. Solids*, **266-269**:105, 2000.

- [73] R. Aparicio, R. Birkmire, A. Pant, M. Huff, and T. W. F. Russell. Technical report, The 199-th Meeting of the Electrochemical Society, Washington 25-29 March, No. 911, 2001.
- [74] R. Robertson and A. Gallagher. *J. Chem. Phys.*, **85**:3623, 1986.
- [75] J. Doyle, R. Robertson, G. H. Lin, M. Z. He, and A. Gallagher. *J. Appl. Phys.*, **64**:3215, 1988.
- [76] M. K. Farnaam and D. R. Olander. *Surface Science*, **145**:390, 1984.
- [77] R. F. C. Farrow. *J. Electrochem. Soc.*, **121**:899, 1974.
- [78] K. Y. Choo, P. P. Gasper, and A. P. Wolf. *J. Phys. Chem.*, **79**:1752, 1975.
- [79] E. C. Molenbroek, A. H. Mahn, E. J. Jonson, and A. C. Gallagher. *J. Appl. Phys.*, **79**:7278, 1996.
- [80] F. Falk, G. Mollekopf, and H. Stafast. *Appl. Phys.*, **A 67**:507, 1998.
- [81] J. N. Smith, J. R., and W. L. Fite. *J. Chem. Phys.*, **37**:898, 1962.
- [82] H. Matsumura. *J. Appl. Phys.*, **65**:4396, 1989.
- [83] P. Hessenthaler. Diplomarbeit, Universität Frankfurt/M, 1992.
- [84] M. E. Coltrin, R. J. Kee, and J. A. Miller. *J. Electrochem. Soc.*, **131**:425, 1984.
- [85] J. M. Jasinski, R. Becerra, and R. Walsh. *Chem. Rev.*, **95**:1203, 1995.
- [86] R. Becerra, H. M. Frey, B. P. Mason, R. Walsh, and M. S. Gordon. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**:2723, 1995.
- [87] S. Ramalingam, P. Mahalingam, E. S. Aydil, and D. Maroudas. *J. Appl. Phys.*, **86**:5497, 1999.
- [88] T. R. Dietrich, S. Chiussi, M. Marek, A. Roth, and F. J. Comes. *J. Phys. Chem.*, **95**:9302, 1991.
- [89] P. Ho, M. E. Coltrin, J. S. Binkley, and C. F. Melius. *J. Phys. Chem.*, **90**:3399, 1986.
- [90] A. Roth, F. J. Comes, and W. Beyer. *Thin Solid Films*, **293**:83, 1997.
- [91] B. Ruscic and J. Berkowitz. *J. Chem. Phys.*, **95**:2416, 1991.
- [92] B. Ruscic and J. Berkowitz. *J. Chem. Phys.*, **95**:2407, 1991.

- [93] K. Somasundram, R. D. Amos, and N. C. Handy. *Theoret. Chim. Acta*, **70**:393, 1986.
- [94] S. Koseki and M. S. Gordon. *J. Phys. Chem.*, **94**:3427, 1990.
- [95] P.M. Agrawal, D. L. Thompson, and L. M. Raff. *J. Chem. Phys.*, **92**:1069, 1990.
- [96] H. K. Moffat, K. F. Jensen, and R. W. Carr. *J. Phys. Chem.*, **96**:7683, 1992.
- [97] A. B. Sannigrahi and P. K. Nandi. *Chem. Phys. Lett.*, **188**:575, 1992.
- [98] S. Oikawa, M. Tsuda, and S. Ohtsuka. *J. Mol. Struct.*, **310**:287, 1994.
- [99] H. J. Mick, M. W. Markus, P. Roth, and V. N. Smirnov. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**:880, 1995.
- [100] S. M. Gates, C. M. Greenlief, and D. B. Beach. *J. Chem. Phys.*, **93**:7493, 1990.
- [101] S. L. Girshick, M. T. Swihart, S. M. Suh, M. R. Mahajan, and S. Nijhawan. *J. Electrochem. Soc.*, **147**:2303, 2000.
- [102] Y. B. Wang, F. Teyssandier, J. Simon, and R. Feurer. *J. Electrochem. Soc.*, **141**:824, 1994.
- [103] C. Bernard. Technical report, The 199-th Meeting of the Electrochemical Society, Washington 25-29 March, paper No. 910, 2001.
- [104] M. E. Coltrin, R. J. Kee, and J. A. Miller. *J. Electrochem. Soc.*, **133**:1206, 1986.
- [105] R. Becerra and R. Walsh. *J. Phys. Chem.*, **95**:2416, 1991.
- [106] P. J. Robinson and K. A. Holbrook. *Unimolecular Reactions*. Wiley-Interscience, London, 1972.
- [107] Lambda Physik G.m.b.H. *Bedienungsanleitung, Göttingen*. 1987.
- [108] A. Schumann. Steuerungsprogramm in Borland Pascal, IPHT - Jena. 1998.
- [109] F. Falk. Auswerteprogramm in Borland Pascal, IPHT - Jena. 1998.
- [110] N. F. Ramsey. *Molecular Beams*. Clarendon Press, Oxford, 1956.
- [111] H. Kennard. *Kinetic Theory of Gases*. McGraw-Hill, New York, 1938.
- [112] F. Reif. *Statistische Physik und Theorie der Wärme*. Walter de Gruyter, Berlin, Zweite Auflage, 1985.
- [113] G. Inoue and M. Suzuki. *Chem. Phys. Lett.*, **122**(4):361, 1985.

- [114] D. S. Kliger. *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*. Academic Press, 1983.
- [115] U. Boesl. *J. Phys. Chem.*, **95**:2949, 1991.
- [116] V. S. Antonov and V. S. Letokhov. *Appl. Phys.*, **24**:89, 1981.
- [117] G. Mainfray and C. Manus. in *Multiphoton Ionisation of Atoms*. ed. by S. L. Chin, Academic Press, 1984.
- [118] U. Boesl, H. J. Neusser, and E. W. Schlag. *Chem. Phys.*, **55**:193, 1981.
- [119] H. Budzikiewicz. *Massenspektrometrie. Eine Einführung*. VCH, Weinheim, 1992.
- [120] E. Niehuis, T. Heller, U. Jürgens, and A. Benninghoven. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**:1823, 1989.
- [121] MCP Assembly. *Handbuch von Hamamatsu Photonics K. K.* 1991.
- [122] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 73 rd edition, 1992.
- [123] J. E. Wessel, D. E. Cooper, and C. M. Klimcak. *Laser Spectroscopy for Sensitive Detection*. Springer, Berlin, 1981.
- [124] A. A. Radzig and B. M. Smirnov. *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*. Springer, Berlin, 1985.
- [125] *Landolt-Börnstein, Band 1: Atom- und Molekularphysik*. Springer Verlag, 6. edition, 1950.
- [126] L. J. Radziemski and K. L. Andrew. *J. Opt. Soc. Am.*, **55**:474, 1965.
- [127] A. N. Saidel, V. K. Prokofiev, and S. M. Raiski. *Spektraltabellen*. VEB Verlag Technik, Berlin, 1955.
- [128] R. E. Honig. *J. Chem. Phys.*, **22**:1610, 1954.
- [129] H. Tanaka and T. Kanayama. *Surf. Science*, **406**:L603, 1998.
- [130] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud. *JANAF-Tables, Amer. Inst. of Phys. New York*, , 1986.
- [131] H. Tanaka and T. Kanayama. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 15**:1613, 1997.
- [132] J. Drowart, D. de Maria, and M. Inghram. *J. Chem. Phys.*, **29**:1015, 1958.
- [133] P. Ho and W. Breiland. *Appl. Phys. Lett.*, **44**:51, 1984.



- [134] J. Muramoto, Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda. *Appl. Surf. Sci.*, **127-129**:373, 1998.
- [135] H. Bitto. Dissertation, Universität Zürich, 1984.
- [136] H. B. Valentini. Bearbeitung und Anpassung des Programms MOLSPEC zu den experimentellen Bedingungen. Jena, unveröffentlicht. 1999.
- [137] R. D. Verma and P. A. Warsop. *Can. J. Phys.*, **41**:152, 1963.
- [138] I. Dubois and H. Leclercq. *Can. J. Phys.*, **49**:3053, 1971.
- [139] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, volume I (Spectra of Diatomic Molecules). Krieger Publishing, Malabar, 2 edition, 1950.
- [140] H. N. Waltenburg and Jr. J. T. Yates. *Chem. Rev.*, **95**:1589, 1995.
- [141] Gmelin Handbook. Silicon and Nitrogen. **B4** Si Suppl.:1, 1989.
- [142] A. G. Schrott and Jr. S. C. Fain. *Surf. Sci.*, **111**:39, 1981.
- [143] K. A. Gingerich, R. Viswanathan, and Jr. R. W. Schmude. *J. Chem. Phys.*, **106**:6016, 1997.
- [144] D. J. Brugh and M. D. Morse. *Chem. Phys. Lett.*, **267**:370, 1997.
- [145] M. D. Wiggins, R. J. Baird, and P. Wynblatt. *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**:965, 1981.
- [146] G. Andrä, F. Falk, H. Stafast, and E. Witkowicz. *Monatshefte für Chemie*, **130**:221, 1999.
- [147] A. Suzuki. *Proc. Int. Symp. Plasma Chemistry, Beijing*. Peking University Press, Beijing, 1997.
- [148] J. M. Dieguez Campo, M. Lenski, and F. J. Comes. *Thin Solid Films*, **323**:115, 1998.
- [149] K. Tonokura, T. Murasaki, and M. Koshi. *Chem. Phys. Lett.*, **319**:507, 2000.
- [150] N. Tada, K. Tonokura, K. Matsumoto, M. Koshi, A. Miyoshi, and H. Matsui. *J. Phys. Chem. A*, **103**:322, 1999.
- [151] T. Okada, A. Nishimi, N. Shibamaru, and M. Maeda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**:3707, 1992.
- [152] S. Vepřek and M. Heintze. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **10**:3, 1990.
- [153] F. Falk. Private Mitteilung und Rechnungen. 2000.

- [154] Y. Tatsumi and H. Ohsaki. *Properties of Amorphous Silicon 2nd.,ed.* INSPEC: London, 1989.
- [155] B. Schröder and S. Bauer. *J. Non-Cryst. Solids*, **266-269**:115, 2000.
- [156] T. Wadayama, W. Suëtaka, and A. Sekiguchi. *Jap. J. Appl. Phys.*, **27**:501, 1988.
- [157] P. R. McCurdy, K. H. A. Bogart, N. F. Dalleska, and E. R. Fisher. *Rev. Sci. Instrum.*, **68**:1684, 1997.
- [158] M. Fukushima, S. Mayama, and K. Obi. *J. Chem. Phys.*, **96**:44, 1992.
- [159] K. Tachibana. *Mat. Sci. Engin.*, **B 17**:68, 1993.
- [160] W. G. Breiland, P. Ho, and M. Coltrin. *J. Appl. Phys.*, **60**:1505, 1986.
- [161] R. D. Johnson III and J. W. Hudgens. *J. Chem. Phys.*, **94**:5331, 1991.
- [162] J. E. Johannes and J. G. Ekerdt. *J. Electrochem. Soc.*, **141**:2135, 1994.
- [163] A. Campargue, D. Romanini, and N. Sadeghi. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**:1168, 1998.
- [164] K. Tachibana, T. Shirafuji, and Y. Matsui. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**:2588, 1992.
- [165] Y. Muranaka, T. Motooka, D. Lubben, and J. E. Greene. *J. Appl. Phys.*, **66**:910, 1989.
- [166] M. Heintze and G. H. Bauer. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28**:2470, 1995.
- [167] H. Nomura, K. Akimoto, A. Kono, and T. Goto. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **28**:1977, 1995.